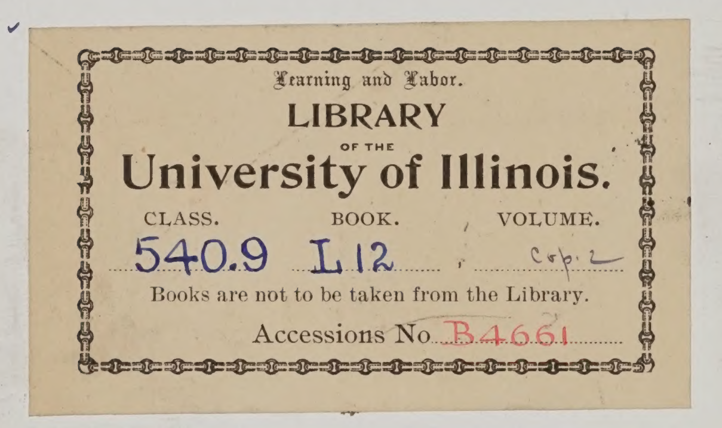
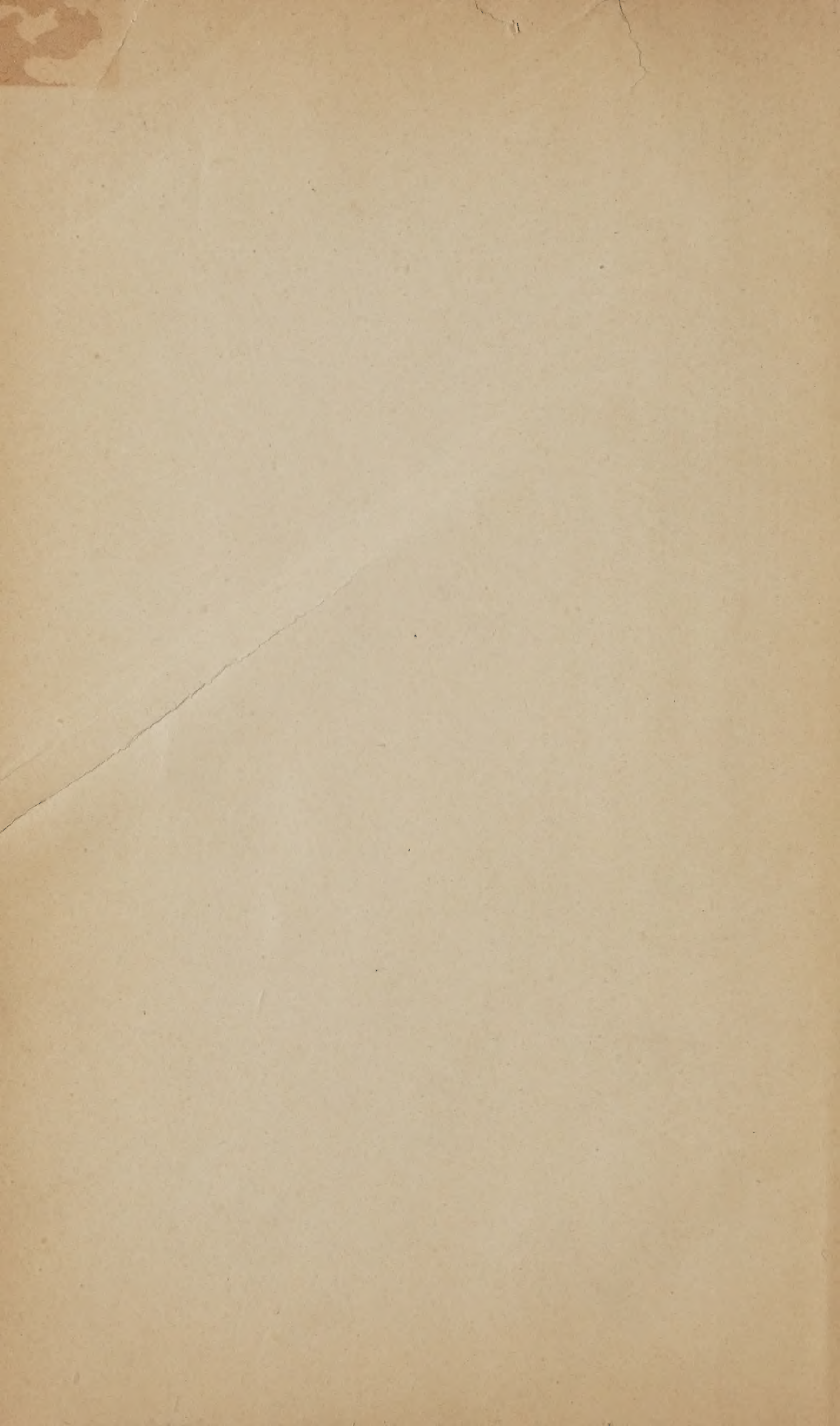
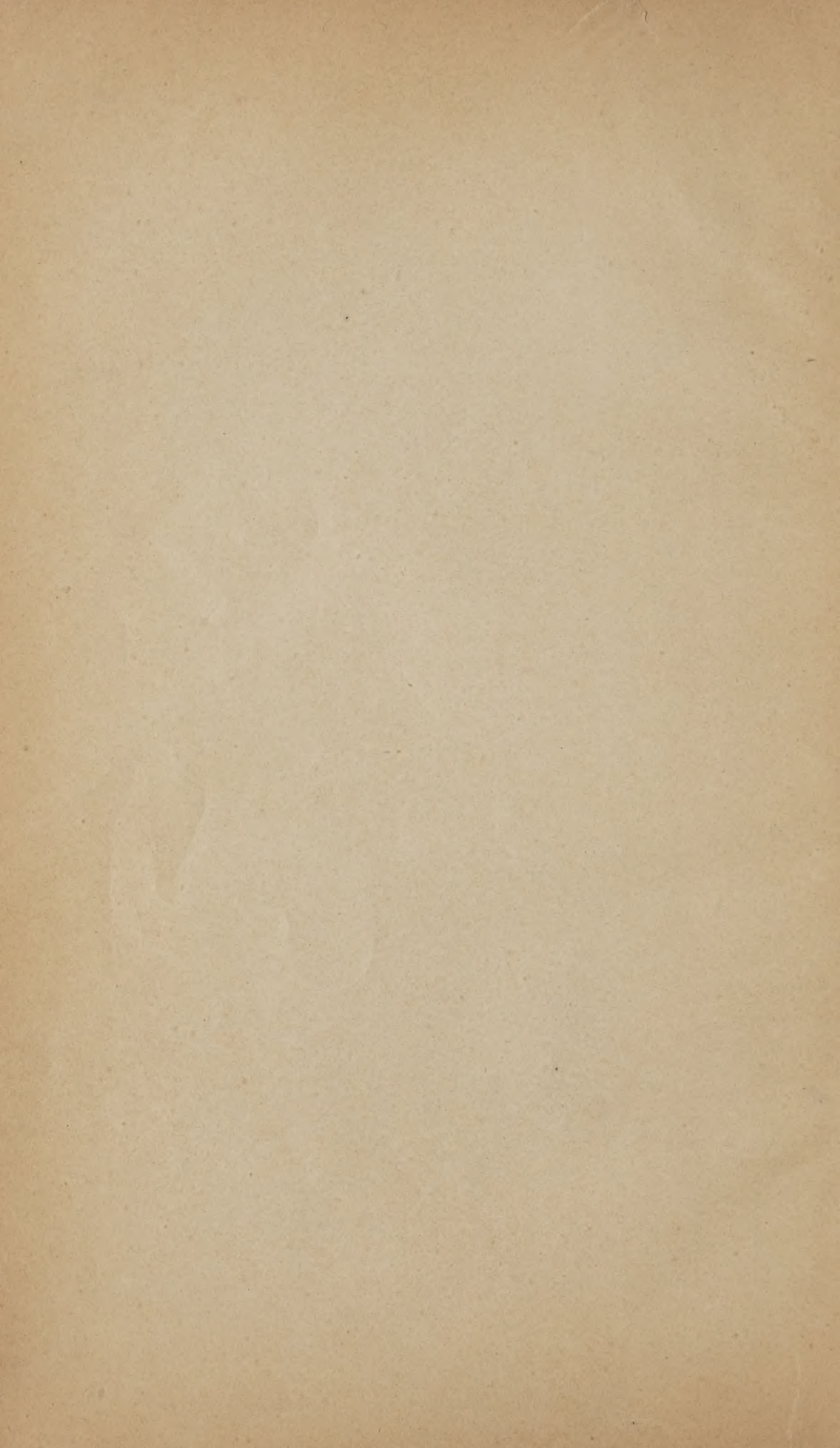










VORTRÄGE

ÜBER DIE

ENTWICKLUNGSGESCHICHTE

DER

CHEMIE

IN DEN

LETZTEN HUNDERT JAHREN.



VORTRÄGE

ÜBER DIE

ENTWICKLUNGSGESCHICHTE

DER

CHEMIE

IN DEN

LETZTEN HUNDERT JAHREN

VON

DR. A. LADENBURG,
o. Professor der Chemie an der Universität Kiel.

ZWEITE
VERBESSERTE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1887.



VORWORT.

Indem ich diese Vorlesungen einem grösseren Publicum übergebe, halte ich für nöthig, den Standpunkt meiner Auffassung darzulegen. Ich betrachte dieselben als einen Versuch, die Entwicklung der heutigen Ideen aus den früheren zu verfolgen. Dabei bin ich nur bis Lavoisier zurückgegangen, weil durch diesen Forscher unsere Wissenschaft eine neue Gestalt angenommen hat, und weil man behaupten kann, dass wir noch heute in der durch ihn begonnenen Entwicklungsepoche begriffen sind.

Der Inhalt sollte so eingerichtet sein, dass er dem Studirenden mit wenig Mühe einen Ueberblick über diesen Theil der chemischen Geschichte erlaubte, gleichzeitig sollte er ein Leitfaden sein für den, welcher sich eingehender mit speciellen Forschungen über diesen Gegenstand beschäftigen will. Ich habe mich deshalb möglichst kurz gefasst, habe dagegen für das Gegebene eine ziemlich vollständige Quellenangabe beigefügt. Mir scheint hierdurch Zweifaches erreicht

zu sein: der Leser wird sofort in Stand gesetzt, ein Urtheil über den Werth der Darstellung zu erlangen, Irrthümer und Vernachlässigungen zu berichtigen, und ferner ist späteren Forschern die Arbeit erleichtert. Weil ich kaum für möglich hielt, eine vollständig correcte Darlegung dieser an Entdeckungen so reichen Zeit zu geben, wollte ich doch wenigstens einen brauchbaren Beitrag zur Geschichte der chemischen Thatsachen und Theorien liefern.

Dass dies Werkchen auf Vollständigkeit keinen Anspruch macht, brauche ich wohl kaum hinzuzufügen; nur diejenigen Versuche und Ideen glaubte ich berücksichtigen zu dürfen, welche von Einfluss auf die Fortentwicklung der Wissenschaft gewesen sind, während ich andere Arbeiten, welche, meinem Erachten nach, einen solchen Einfluss noch haben werden, höchstens andeuten durfte. Eine objective Behandlung des Gegenstandes schien dies zu verlangen.

Ich habe mich nicht gescheut, diese Entwicklungsgeschichte bis auf unsere Tage zu verfolgen, obgleich dadurch die Schwierigkeit der Aufgabe bedeutend vermehrt wurde. Gewiss wird es gerade hier noch mancher Berichtigungen bedürfen, ehe der Zweck erreicht ist. Wie anders werden späteren Forschern die neuesten Phasen unserer Wissenschaft erscheinen! Und doch ist auch die Meinung eines Zeitgenossen nicht ohne Werth, wenn sie maassvoll und frei von Vorurtheilen oder tendenziösen Bestrebungen gehalten ist. Gerade das habe ich zu erreichen gesucht. Ist mir dies vielleicht nicht immer gelungen, sollte ich hier und dort die Verdienste Mancher geschmälert,

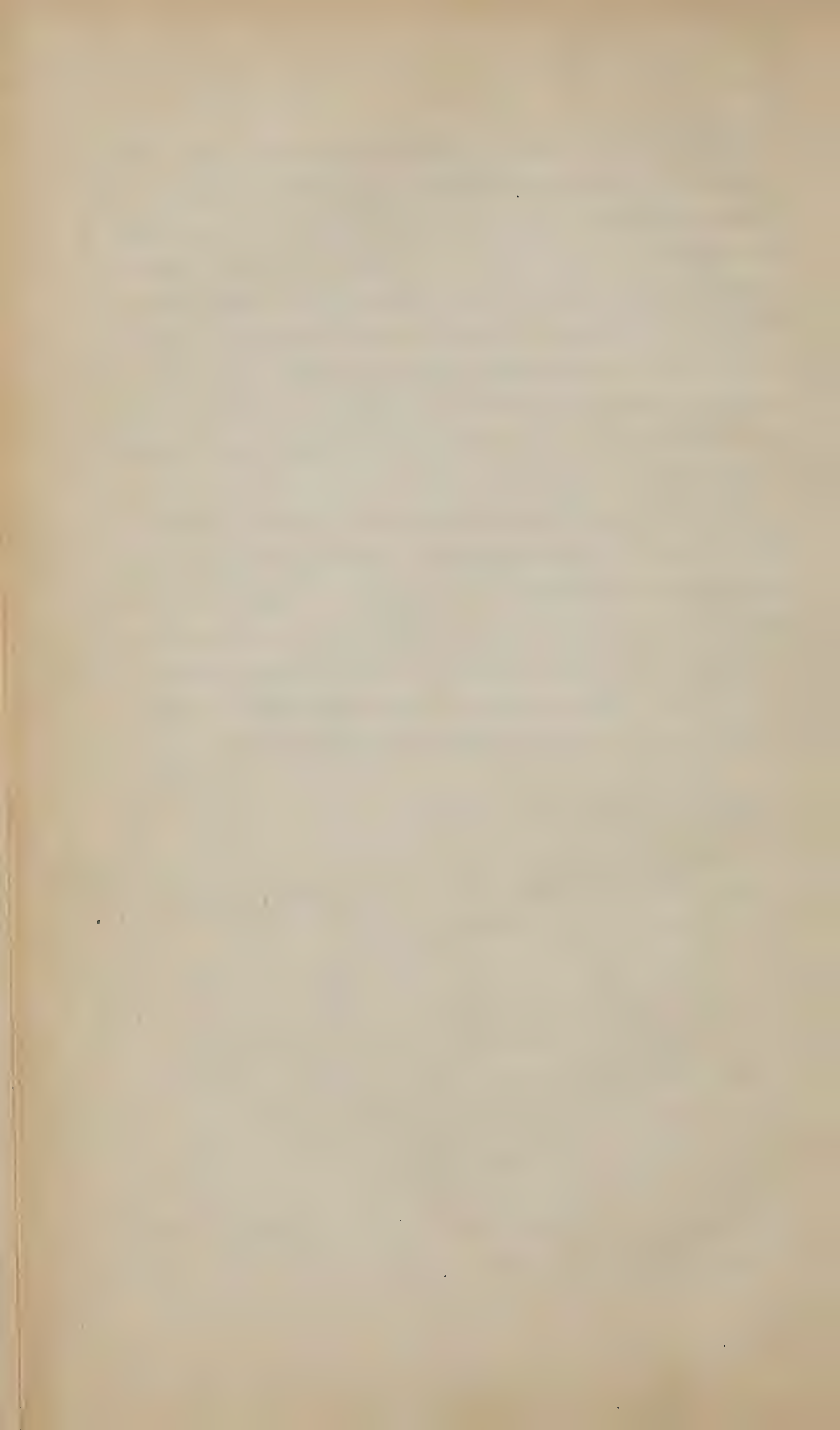
die Anderer unverhältnissmässig begünstigt haben, so ist dies absichtslos geschehen; war ich vielleicht hart in meinem Urtheil, so war ich doch frei von persönlicher Gereiztheit, und es war stets nur die Sache, welche ich angegriffen habe. Bin ich der historischen Wahrheit in einigen Fällen zu nahe getreten, ist es mir nicht immer gelungen, den Anforderungen eines Jeden gerecht zu werden, so bin ich gern bereit, meinen Irrthum zu berichtigen, sobald man mich eines Besseren überzeugt hat.

Wenn meine Collegen Interesse an dem Gegenstande nehmen, wenn sie mich durch ihr Wissen und ihren Rath unterstützen, so wird es vielleicht bald möglich, eine objective Darstellung der chemischen Theorien in den letzten hundert Jahren zu erhalten. Diese Schrift möge als ein dahinführender Versuch betrachtet und mit Nachsicht beurtheilt werden.

Kiel, im December 1886.

A. Ladenburg.







INHALTSVERZEICHNISS.



Erste Vorlesung.

Einleitung. Die Phlogistontheorie in ihrer ersten und späteren Bedeutung. — Kenntnisse der Phlogistiker. — Sturz des Systems.

Der Werth historischer Darstellungen ist unbestritten. Freilich ändert sich derselbe mit den Gebieten, auf welche sie ausgedehnt werden; immerhin gehört die Geschichte menschlichen Handelns und Wissens zu den interessantesten Forschungen. Wenn wir uns zu den Anhängern der Darwin'schen Theorie zählen und derselben eine berechtigte Ausdehnung geben, so gewinnt der Rückblick auf vergangene Jahrhunderte an Bedeutung. Wir müssen dann in der Entwicklung einen stetigen Fortschritt erkennen, die Geschichte ist nicht mehr die Nebeneinanderreihung einzelner Thatsachen, wie sie zufällig chronologisch auf einander folgten, sondern sie enthält die Schule des menschlichen Geistes und seiner Civilisation; sie zeigt uns die Resultate des Einflusses, welchen die verschiedensten Ursachen auf die verschiedensten Naturen ausübten und wird uns vielleicht einst dazu führen, die Gesetze zu ermitteln, welche diese Einwirkungen beherrschen. Nicht zu läugnen ist, dass von diesem Gesichtspunkte die Entwicklung des heutigen Zustandes aus dem früheren an Bedeutung gewinnt, und daher ist das Interesse, welches das denkende Publicum an Buckle's „Geschichte der Civilisation" genommen hat, sehr begreiflich.

Ich gehe freilich nicht so weit zu behaupten, dass gerade dieser Standpunkt nothwendig ist, um der Darstellung der Ver-

gangenheit ihre Bedeutung zu geben — es ist nicht zu verkennen, dass dem menschlichen Geiste das Wissen selbst eine gewisse Befriedigung gewährt, und dass schliesslich Jeder aus den Geschicken der Völker in früheren Jahrhunderten Lehren für die Gegenwart zu ziehen sucht; d. h. es werden sogar die entschiedensten Gegner Darwin's zugeben müssen, dass ein Zusammenhang zwischen dem Hauptcharakter und dem Schicksal einer Nation besteht, und auch sie werden Erfolg und Nichterfolg grosser Unternehmungen materiellen Ursachen und Verhältnissen zuschreiben.

Man kann, die oben angedeuteten Gesichtspunkte zu Grunde legend, behaupten, dass die historische Darstellung einer Wissenschaft ein über das specielle Fach hinausgehendes Interesse hat. Durch ein vergleichendes Studium der Geschichte aller geistigen Disciplinen werden sich vielleicht gewisse allgemeine Richtungen der Speculation erkennen lassen, welche zu gewissen Zeiten vorherrschend waren, und die ihre Existenz auch wieder bestimmten, realen Verhältnissen verdanken. In dieser Beziehung ist für die frühere Zeit namentlich die Geschichte der Philosophie von Wichtigkeit, für die moderne Zeit hat meiner Ansicht nach die historische Darlegung der Naturwissenschaften eine ebenso grosse, vielleicht grössere Bedeutung. Der im Folgenden behandelte Gegenstand kann daher auch einst Verwendung finden: er kann als eine jener zahllosen Vorarbeiten betrachtet werden, deren man bedürfen wird, wenn es sich darum handeln sollte, eine Geschichte der Entwicklung des menschlichen Geistes zu schreiben.

Wenn wir aber unseren Blick beschränken, wenn wir uns nach dem Nutzen fragen, welchen historische Darstellungen einer Wissenschaft für diese selbst haben, oder was uns noch näher liegt, nur den Vortheil berücksichtigen, der daraus für das Studium oder den Studirenden erwächst, so sind es wieder ganz andere Gesichtspunkte, welche hier maassgebend werden.

Der Rückblick auf das Vergangene gewährt gerade bei den exacten Wissenschaften erst das rechte Verständniss für das heute Angenommene: erst, wenn Sie, meine Herren, die Theorien

kennen, welche den jetzt adoptirten vorhergingen, werden Sie diese vollständig begreifen lernen, denn es ist fast immer ein innerer Zusammenhang vorhanden. In unserer Wissenschaft, in welcher durch das Experiment die endgültige Entscheidung herbeigeführt wird, könnte es scheinen, als ob die früheren Ansichten, welche nur den Ausdruck einer beschränkteren Zahl von Thatsachen bilden, durch die späteren Theorien, welche eine grössere Classe von Erscheinungen beherrschen, nicht nur verdrängt werden müssten, sondern auch in ihrer Bedeutung gänzlich verloren gingen — dem ist aber meist nicht so; es lässt sich im Gegentheil sehr oft zwischen aufeinander folgenden Hypothesen ein gewisser Zusammenhang nachweisen; es lässt sich die Einwirkung der früheren Ideen auf die neueren erkennen, wenn man die Entwicklung im Allgemeinen verfolgt, und gerade hierdurch werden diese erst richtig verstanden. Nicht immer ist das Verlassen einer Theorie von einer Revolution begleitet, in einer höheren Stufe der Ausbildung der Wissenschaft ist dies sogar kaum denkbar und selbst, wenn neue Wege der Erklärung eingeschlagen werden, lassen sich in deren Richtung noch Spuren der Vergangenheit erkennen.

Aber auch ganz abgesehen von diesem realen Vortheile des Studiums der Geschichte, welcher also meiner Ansicht nach zu einem besseren Verständniss des heutigen Zustandes führt, lässt sich noch ein anderer angeben, der vielleicht für den Studirenden von noch grösserem Werthe ist: dieser besteht in der richtigen Würdigung der Theorien. Der Rückblick auf die Vergangenheit zeigt uns die Wandelbarkeit der Ansichten, er lehrt uns erkennen, wie selbst die scheinbar begründetsten Hypothesen mit der Zeit wieder verlassen werden mussten; er führt uns zum Bewusstsein, dass wir in einem stetigen Uebergangsstadium leben, dass auch unsere heutigen Ideen nur die Vorläufer anderer sind, und dass auch sie nicht für lange Zeit den Ansprüchen der Wissenschaft genügen können. Wir lernen aus einer historischen Darstellung, dass unsere Naturgesetze nicht unumstössliche Wahrheiten, nicht Offenbarungen

sind, sondern dass sie nur als der zeitliche Ausdruck einer gewissen Reihe von Thatsachen betrachtet werden können, welche auf diese Weise in der für uns zweckmässigsten Art zusammengefasst und, wie wir sagen, erklärt worden sind. Wir erkennen, dass diese Gesetze nicht wie Minerva in dem Haupte Jupiter's, in dem Kopfe eines Einzelnen plötzlich entstehen: nur langsam reifen die denselben zu Grunde liegenden Ideen, werden die erforderlichen Thatsachen durch die Arbeit Vieler ermittelt, bis endlich das ihnen gemeinsame Gesetz von Einem, manchmal auch gleichzeitig von Mehreren, ausgesprochen wird. Es wird ferner durch das Studium der Geschichte unser Autoritätsglaube vermindert, der dadurch schädlich wirkt, dass er einer originellen Entwicklung des Individuums hindernd in den Weg tritt.

Freilich lernen wir auch andererseits, dass die Theorien zur Fortentwicklung nothwendig sind und dass, wenn auch der reale Inhalt der Wissenschaft in den Thatsachen liegt, die wahre geistige Bedeutung derselben erst durch die Verknüpfung der einzelnen Beobachtungen, durch Hypothesen gewonnen wird, so dass der momentane Zustand eigentlich weit mehr in der Art der Erklärung der Beobachtungen als in diesen selbst liegt.

Jetzt, nachdem Sie die Gesichtspunkte kennen, welche ich für unseren Gegenstand wesentlich halte, werden Sie begreifen, dass ich mein Augenmerk hauptsächlich den Theorien zuwende, und nur diejenigen experimentellen Untersuchungen berücksichtige, welche zur Aufstellung oder zum Sturz allgemeiner Ansichten beitrugen.

Die ältere Geschichte unserer Wissenschaft ist in ausführlicher, vortrefflicher Weise von Hermann Kopp behandelt worden — ich beschränke mich deshalb auf die letzten hundert Jahre, auf die neuere Chemie oder, wenn Sie wollen, das Zeitalter der quantitativen Untersuchungen [1]). Dabei kann ich

---

[1]) Fünf Jahre nach der Herausgabe der ersten Auflage dieses Buches erschien Kopp's: Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit.

aber nicht umgehen, Ihnen eine kurze Schilderung der Ansichten zu geben, welche vor Lavoisier die Chemie beherrschten.

Der Einfluss der Griechen auf Kunst und Literatur bei ihrem Erwachen nach mehrhundertjährigem Schlaf ist so bekannt, dass es uns nicht Wunder nimmt, wenn wir Aehnliches auch in der Wissenschaft constatiren. Sie alle kennen die vier Elemente des Empedokles, nämlich Wasser, Erde, Feuer, Luft, welche in des Aristoteles' Lehre die Repräsentanten der vier Cardinaleigenschaften feucht, trocken, warm und kalt sind. Ich lege hier hauptsächlich Werth darauf, dem Feuer unter den Elementen zu begegnen, es als eine Materie betrachtet zu wissen; wie Sie in der Folge sehen werden, beziehen sich die ersten chemischen Theorien auf die Verbrennungserscheinungen, und die Phlogistontheorie wird Ihrem Verständniss näher gerückt, wenn Sie die Ansichten der Griechen und Römer genauer studiren. Schon bei diesen wird die Verbrennung als in einer Abscheidung der Feuermaterie bestehend angesehen, und Plinius betrachtete die leichte Brennbarkeit des Schwefels als Beweis für seinen grossen Gehalt an Feuermaterie [2]). Später wurde der Schwefel selbst als Feuermaterie angenommen, und die Hypothese, dass alle Metalle Schwefel enthalten, stammt unstreitig von jener Ansicht her.

Diese wenigen Worte über die chemischen Theorien der Alten scheinen mir zu genügen, um Becher und seinen Schüler Stahl zu verstehen. Diese stützten sich mit ihren Ansichten auf die griechischen und römischen Philosophen, ähnlich wie wir in ihrem, dem 17. Jahrhundert, so viele Nachahmer griechischer Kunst finden.

Einen Unterschied freilich könnte man zwischen ihnen auch hervorheben, den nämlich, dass nur die Letzteren absichtlich und wissentlich in die Fusstapfen der Alten traten, während die Ersteren sich Gegner derselben nannten. So sagt Becher: „Ein guter Peripatetiker ist ein schlechter Chemiker.“ Die

---

[2]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 102.

vier Elemente des Empedokles ersetzt er durch drei andere: die glasartige, die brennbare und die mercurialische Erde [3]).

Es kommt mir hier nicht darauf an zu untersuchen, ob Becher, ob Stahl mehr über die Phlogistontheorie gedacht und gearbeitet hat, doch will ich nicht versäumen, Sie auf die grosse Bescheidenheit Stahl's aufmerksam zu machen, der sein eigenes Verdienst seinem Lehrer und Freunde Becher zu Gute kommen lassen wollte: „*Becheriana sunt quae profero*" [4]) — solche Beispiele sind selten.

Die Anhänger der Phlogistontheorie betrachten die Verbrennung als in einer Zerstörung bestehend: „nur zusammengesetzte Körper können verbrennen"; sie enthalten alle ein gemeinschaftliches Princip, das Becher *terra pinguis*, Stahl Phlogiston nennt. Bei der Verbrennung entweicht dieses Princip und der andere Bestandtheil des Körpers bleibt zurück.

Diese Theorie wurde auf alle brennbaren Körper angewendet. So besteht den Ansichten Stahl's gemäss der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston, ein Metall aus seinem Metallkalk, wir würden sagen seinem Oxyd, und Phlogiston. Nach Stahl war der Schwefel mit Phlogiston nicht identisch, war aber wie bei Plinius reich an dem Verbrennungsprincip, welches er im isolirten Zustande nicht kannte. Russ erschien als der an Phlogiston reichste Körper, als fast reines Phlogiston. Die Umwandlung des Metallkalks in das Metall gelang deshalb so gut beim Erhitzen mit Russ, da dieser sein Phlogiston an den Metallkalk übertrug, so dass wieder ein Metall entstand. Dass das Phlogiston im Russ und im Schwefel identisch ist, will Stahl durch sein *experimentum novum* nachweisen. Hier zeigt er, wie man ein schwefelsaures Salz durch Kohle in Schwefelleber verwandeln kann, aus welcher der Schwefel durch eine Säure gefällt wird. Aus der Reduction der Metallkalke durch Russ folgert Stahl weiter die Identität des Phlogistons der Metalle mit dem brennbaren Princip im Russ und im Schwefel — und so gelangt er zum Nachweis, dass nur Ein

---

[3]) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 179. — [4]) ibid. I, 188.

solches Princip existire, welches er eben Phlogiston (von φλογιστος, brennbar) nennt.

Die Phlogistontheorie war die Grundlage aller chemischen Betrachtungen während eines Jahrhunderts, doch werden wir uns überzeugen, dass während dieser Zeit der Begriff Phlogiston nicht immer seine erste Bedeutung behielt und somit die ganze Anschauungsweise sich änderte.

Stahl und seine nächsten Nachfolger verstehen wir sehr gut, wenn wir überall da, wo sie von einer Aufnahme von Phlogiston sprechen, einen Verlust an Sauerstoff annehmen und umgekehrt; ein phlogistisirter Körper ist für uns eine sauerstoff-freie oder -arme Substanz, kurz, man darf vielleicht sagen, das Phlogiston ist negativer Sauerstoff.

Stahl entlehnte den Alten die Ansicht, dass die Verbrennung mit einer Zerstörung, einer Zersetzung, verbunden sei. Er behielt dieselbe bei, obgleich zu seiner Zeit Thatsachen bekannt waren, welche eine Gewichtsvermehrung bei der Verbrennung nachwiesen. Schon Geber, ein Alchimist des 8. Jahrhunderts, scheint solche für Zinn und Blei beobachtet zu haben und die chemische Literatur bis zu Stahl hat mehrere derartige Angaben aufzuweisen. Sehr interessant sind namentlich die Beobachtungen Jean Rey's, Mayow's und Hooke's und die von denselben daraus gezogenen Folgerungen, auf welche ich in der nächsten Vorlesung eingehen werde.

Soll es uns nicht mit Staunen erfüllen, wenn wir lesen, dass Becher und Stahl diese Versuche kannten, aber trotzdem ihre Ansichten bewahrten; dass sie die Gewichtsvermehrung für eine nur begleitende, unwesentliche Erscheinung hielten, und dass entweder die Autorität der Alten oder die Verbrennungserscheinung, die Flamme, welche für sie mit dem Begriff der Zerstörung zu innig verschmolzen ist, Grund genug war, Thatsachen zu vernachlässigen, welche ihr Gebäude hätten umstossen müssen? Ganz besonders auffallend ist es aber, dass Boyle, einer der bedeutendsten Denker des 17. Jahrhunderts, ein Vorgänger Stahl's, der sich einen Bekenner der Baco'schen Schule nannte, der die Gewichtsvermehrung

bei der Verbrennung aus eigener Erfahrung kannte, der wusste, dass Luft dazu nöthig war, und die Beobachtung gemacht hatte, dass ein Theil der Luft bei der Verbrennung absorbirt wird, sich nicht entscheiden konnte, ob die Schwefelsäure ein Bestandtheil des Schwefels, oder ob umgekehrt der Schwefel in der Schwefelsäure enthalten sei? [5]).

Unter den Nachfolgern Stahl's finden wir freilich solche, welche der Gewichtsvermehrung ihre Beachtung in grösserem Maasse zuwandten. Namentlich spricht sich Lemery am Ende des 17. Jahrhunderts weitläufig darüber aus [6]). Sein Glaube an die Existenz des Phlogistons bleibt dabei unerschüttert, doch wird jetzt die Verbrennung eine Art von Doppelerscheinung, sie bleibt eine Zersetzung, der verbrennende Körper scheidet sein Phlogiston ab, zugleich verbindet er sich aber mit einer ponderablen Feuermaterie. Lemery schöpft seine ponderable Feuermaterie aus derselben Quelle, aus der Becher seine *terra pinguis* und Stahl sein Phlogiston entnommen hatte. Sie war eine neue Verwendung des Elements Feuer. Dieses Doppelwesen — das Verbrennungsprincip einerseits, die ponderable Feuermaterie andererseits — erklärt den Chemikern am Ende des 17. Jahrhunderts befriedigend und vollständig die Verbrennungserscheinung. Erschüttert werden diese Ansichten erst durch Newton, für den das Feuer keine besondere Substanz ist, sondern der darauf hinweist, dass jeder rothglühende, stark erhitzte Körper brennt, dass man also rothglühendes Eisen oder Holz Feuer nennen kann, und dass die Substanzen mit Flamme brennen, welche viel Rauch ausgeben.

Als wirklich falsch erkannt wurde die Annahme der ponderablen Feuermaterie erst nach einem höchst interessanten Versuche von Boerhave, der Metallmassen kalt und glühend wog und ihr Gewicht in beiden Fällen identisch fand [7]). — Die Erklärung der Gewichtsvermehrung ruft jetzt Meinungsverschiedenheiten unter den Chemikern des 18. Jahrhunderts hervor. Einige suchen wie Stahl dieselbe als eine unwesentliche, zu

---

[5]) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 166. — [6]) ibid. III, 123. — [7]) ibid. III, 127.

vernachlässigende Erscheinung hinzustellen, Andere dagegen, und unter ihnen Boerhave, nehmen eine Verbindung mit gewissen (salzigen) Theilen der Luft an und suchen auf diese Weise sich gleichzeitig Rechenschaft zu geben über die nothwendige Gegenwart der Luft bei der Verbrennung und über die Gewichtsvermehrung. Bei Anderen wieder dient die Luft nur zur Aufnahme des ausgeschiedenen Phlogistons, das nach ihnen aus einem Körper nicht entweichen kann, wenn es nicht einen anderen vorfindet, mit dem es sich verbindet. In der Mitte des 18. Jahrhunderts taucht dann auch die Ansicht auf, das Phlogiston sei negativ schwer, es sei absolut leicht. Für die Vertreter dieser Hypothese ist es natürlich, dass bei der Ausscheidung des Phlogistons das Gewicht vermehrt wird. Wieder Andere, denen das absolut Leichte schwer zu denken ist, halten das Phlogiston für leichter als Luft, eine Ansicht, die namentlich von Guyton de Morveau vertreten wird [8]). Seine Erklärung der Gewichtsvermehrung basirt auf dem Archimedischen Princip und spricht nicht gerade zu Gunsten der klaren Vorstellungsweise dieses berühmten Chemikers. Er sagt [9]): „Bringen wir zwei ungefähr gleich schwere Bleikugeln unter Wasser an einer Wage ins Gleichgewicht und hängen dann an die eine Schale ein Stück Kork, einen Gegenstand, der leichter ist als Wasser, so wird diese Bleikugel in die Höhe steigen; sie wird also scheinbar leichter, obgleich wir ihr Gewicht offenbar vermehrt haben. Aehnliches gilt bei der Verbrennung; hier wiegen wir in Luft; das Metall, die Verbindung des Metallkalks mit Phlogiston, erscheint leichter als der Kalk, weil das Phlogiston gerade wie der Kork specifisch leichter als das Medium ist, in dem wir wiegen.“ — Ich kann bei Ihnen voraussetzen, dass Sie das Falsche der Betrachtungsweise erfassen und in dieser Beziehung sind Sie jedenfalls dem berühmten Macquer voraus, der dieser Erklärung seine Bewunderung nicht versagen konnte. — Schon Boyle hatte beobachtet, dass die Metallkalke specifisch leichter sind als die Metalle, darauf nimmt Guyton keine Rücksicht!

---

[8]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 150. — [9]) ibid. III, 149.

Wie Sie bemerkt, habe ich mich nicht gescheut, die Widersprüche in der Phlogistontheorie, ihre Schwächen gegenüber einer einigermaassen haltbaren Erklärung der Gewichtsvermehrung bei der Verbrennung hervorzuheben. Trotz dieser unklaren Vorstellungen, welche die Grundlage der chemischen Ansichten jener Zeit bildeten, waren unter den Phlogistikern Männer, die an Fruchtbarkeit der Entdeckungen fast von keinem Anhänger der heutigen Chemie übertroffen werden. Sollte ich nicht daran eine allgemeine Lehre knüpfen dürfen? Werden Sie es ungerechtfertigt finden, wenn ich behaupte, dass falsche Theorien der Entwicklung der Wissenschaft nicht immer hinderlich sind, und wenn ich aufrecht zu halten wage, dass es besser ist, gewisse theoretische Grundlagen zu haben, selbst wenn sie nicht alle Thatsachen erklären, statt diese als einzige Errungenschaft der Wissenschaft hinzustellen? Freilich spielen die Thatsachen bei der Aufstellung und dem Sturz einer Theorie eine grosse Rolle, sie sollten eigentlich dabei allein maassgebend sein, und wenn wir uns jetzt zum Untergange der Phlogistontheorie wenden, so ist es Zeit, dass wir die chemischen Kenntnisse und Arbeiten der Phlogistiker doch wenigstens im Allgemeinen berühren.

Ihr Wissen bestand namentlich in einer freilich unvollständigen Kenntniss der physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Reihe von Körpern, die sich in der Natur vorfinden. Aus diesen hatten sie andere darstellen lernen, und ihr Streben ging nach Entdeckung neuer Substanzen und der Erkennung derselben. Wir finden deshalb schon eine erstaunliche Ausbildung der qualitativen Analyse, die wir hauptsächlich Bergmann verdanken, während die quantitativen Methoden fast ganz unbekannt sind. Natürlich, die theoretischen Grundlagen erlaubten nicht, den Gewichtsverhältnissen irgend einen Werth beizulegen.

Um Ihnen einen oberflächlichen Begriff der damals bekannten Körper zu geben, will ich einige davon anführen: Schwefel, Kohle, Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei waren sicher schon den ältesten Völkern bekannt, die Ent-

deckung des Quecksilbers fällt in die griechische Zeit, dem Mittelalter gehört die von Antimon, Wismuth und Zink, der phlogistischen Zeit die von Arsen, Phosphor, Kobalt, Nickel, Platin etc. an. Scheele, der an Entdeckungen reichste Phlogistiker, fand das Mangan und das Chlor. Die Metallkalke, wie wir sagen Oxyde, wurden von allen Chemikern jener Zeit für verschieden gehalten, doch glaubte Macquer diese Verschiedenheit auf eine mehr oder weniger unvollständige Austreibung des Phlogistons zurückführen zu können. Dieser nahm also denselben erdigen Bestandtheil in allen Metallen an[10]). Von den Erden, welche nicht zu den Metallkalken gezählt wurden, kannten sie die Kalk-, Alaun- und Bittererde. Scheele entdeckte die Baryterde. Die Alkalien unterschieden sie in ätzende und milde (kohlensaure); die letzteren betrachtete man als Stoffe, die durch Aufnahme von Feuermaterie in erstere übergehen sollten. Die Pottasche war schon in der ältesten Zeit im Gebrauch; die Araber haben vielleicht die Darstellung des Kali aus Pottasche und Kalk kennen gelehrt; auch der Salpeter war gekannt und diente zur Bereitung des Schiesspulvers. Die Soda war schon von den Aegyptern zur Fabrikation des Glases benutzt worden[11]), doch fand erst Stahl, dass das Kochsalz ein von dem Kali verschiedenes Alkali enthalte.

Unter den damals bekannten Säuren erwähne ich die Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure, die Verwerthung des Königswassers verdanken wir arabischen Alchimisten. Scheele hat die Zahl der organischen Säuren bedeutend vermehrt; er fand die Blausäure, Aepfelsäure, Harnsäure, Milchsäure, Citronensäure, Kleesäure, Gallussäure; auch die Entdeckung der Flussspathsäure ist sein Verdienst. — Hieraus schon geht die grosse Anzahl von Salzen hervor, welche das phlogistische Zeitalter aufweisen konnte. Ich gehe hierauf nicht ein, sondern wende mich zur Kenntniss der Gase, die schon deshalb ein grösseres Interesse haben, weil sie zum Sturz der Phlogistontheorie führten.

---

[10]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 143. — [11]) ibid. IV, 27.

Lange wurden alle Gasarten als identisch mit Luft betrachtet und diese selbst als ein Element aufgefasst; erst van Helmont in der Mitte des 17. Jahrhunderts glaubte an die Existenz verschiedener Gase. Von dieser Annahme bis zur Erkenntniss eines bestimmt von Luft verschiedenen Gases verflossen wieder fast hundert Jahre; die Schwierigkeit der Manipulationen wird Ihnen dies verständlich machen. Die Ueberwindung der Hindernisse verdanken wir namentlich englischen Chemikern: Black, Cavendish und Priestley. Der Erste untersuchte die Kohlensäure, die sogenannte fixe Luft, er berichtigte die Ansicht über milde und ätzende Alkalien. Diese Untersuchung ist eine der wichtigsten aus der phlogistischen Zeit. Hier werden schon, wie später bei Lavoisier, als wesentlichstes Moment der Argumentation, die Gewichtsverhältnisse hervorgehoben. Cavendish studirte die Eigenschaften des Wasserstoffs, Priestley endlich entdeckte den Sauerstoff, das Stickoxydul und Kohlenoxydgas, ferner das schwefligsaure, salzsaure, Ammoniak- und Fluorkieselgas.

Die Entdeckung des Sauerstoffs und die theoretische Umwälzung, die sich daran knüpft, werde ich in der nächsten Vorlesung näher beleuchten. Es soll jetzt noch Einiges über Cavendish's Untersuchung des Wasserstoffs gesagt werden, und namentlich will ich die Veränderung der herrschenden Phlogistontheorie erwähnen, welche dieser und einige andere Chemiker daraus ableiteten.

Cavendish bereitet seinen Wasserstoff aus Eisen, Zinn oder Zink durch Auflösen in Salzsäure, er studirte dessen physikalische Eigenschaften, nannte ihn *inflammable air* und constatirte seine gänzliche Verschiedenheit von Luft. Sich auf die Art seiner Darstellung stützend, erklärt er, ähnlich wie dies Lemery schon gethan hatte [12]), denselben für identisch mit Phlogiston. Priestley und Kirwan führten diese Ansicht weiter aus und Ersterer stützt sich dabei auf seine Beobachtung, dass die Metallkalke durch Wasserstoff reducirbar seien [13]).

---

[12]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 152. — [13]) ibid. I, 242.

Die Phlogistontheorie in dieser neuen Gestalt beruht wesentlich auf folgenden Sätzen: Wird ein Metall mit einer verdünnten Säure behandelt, so zerfällt es in freies Phlogiston (Wasserstoff) und einen Metallkalk, der sich in der Säure auflöst. Ist die Säure concentrirt (Salpetersäure oder Schwefelsäure), so verbindet sich das Phlogiston mit der Säure, und es entsteht phlogistisirte Schwefel- oder Salpetersäure (schweflige oder salpetrige Säure). Sehr einfach war die Erklärung der Reduction der Kalke durch Wasserstoff; es fand dabei einfach eine Aufnahme von und eine Verbindung mit Phlogiston statt, wodurch das Metall regenerirt wurde.

Diese Ideen, denen man eine gewisse Genialität nicht absprechen kann, wurden ziemlich allgemein von den Phlogistikern jener Zeit adoptirt. Es war der letzte Sonnenblick, der ihrer Theorie beschieden; derselbe Mann, der die Thatsachen fand, welche ihre Aufstellung ermöglichten, lieferte bald darauf die Versuche, die den Sturz derselben nach sich zogen.

Die Phlogistontheorie in dem Cavendish-Kirwan'schen Sinne war übrigens leicht aus dem Felde zu räumen. Sie erklärt die Verwandlung der Metalle in ihre Kalke durch Säuren, welche anfing, der älteren Phlogistontheorie Schwierigkeiten zu machen, aber sie trägt den eigentlichen Verbrennungserscheinungen keine Rechnung mehr. — Wohin verschwand das Phlogiston, der Wasserstoff, bei der Verkalkung eines Metalls? Eine frühere Behauptung Scheele's[14]), dass bei der Verbrennung von Schwefel in Luft diese Phlogiston aufnehme und sich mit demselben verbinde, wodurch ihr Volumen verringert werde, war jetzt, wo die Eigenschaften des Phlogistons (des Wasserstoffs) bekannt waren, leicht zu widerlegen und dann blieb die Phlogistontheorie in ihrer neuen Bedeutung nicht mehr anwendbar auf die Classe von Erscheinungen, zu deren Erklärung sie anfangs aufgestellt worden war.

Die Thatsachen, welche den Sturz dieser Theorie herbeiführten, mehrten sich von Jahr zu Jahr. Bayen fand 1774,

---

[14]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 201.

wenige Monate vor der Entdeckung des Sauerstoffs, dass sich Quecksilberoxyd beim Erhitzen in Quecksilber verwandelt; wo kam das Phlogiston her, das zu diesem Uebergange nöthig war? Bayen verstand die Tragweite seines Versuchs und erklärte das Quecksilberoxyd als von den eigentlichen Metallkalken verschieden. Zugleich fand er, dass der Gewichtsverlust bei der Reduction des Quecksilberoxyds dem Gewicht der entstandenen Luft gleich sei. Wie wenig man im Allgemeinen auf eine so wichtige Thatsache gab, beweisen die Ansichten Macquer's, der annahm, dass mit der Oxydation und nachherigen Reduction eines Metalls ein Gewichtsverlust verbunden sein müsse. Noch später, als Lavoisier schon anfing, gegen die Phlogistontheorie aufzutreten, meint Macquer, ihn habe die Nachricht besorgt gemacht, man habe wichtige Thatsachen gegen die Phlogistontheorie gefunden, jetzt aber, wo er sehe, dass es sich nur um Gewichtsverhältnisse handle, sei er wieder ganz ruhig [15]).

Andere dachten freilich anders, und Tillet weist in einem Berichte an die französische Akademie im Jahre 1762, nachdem er die Gewichtszunahme bei der Bleiglättebildung aus metallischem Blei nochmals constatirt hatte, darauf hin, dass die Erklärung für diese auffallende Thatsache noch nicht gegeben sei, dass man aber hoffen dürfe, die nächste Zeit werde einen solchen Aufschluss bringen [16]).

Mit der Erkennung der Zusammensetzung des Wassers war meiner Ansicht nach die Phlogistontheorie nicht mehr zu halten und hätte aufgegeben werden müssen, da schon eine andere Theorie vorhanden war, die mit allen Thatsachen im Einklange stand.

Dass wir noch nach 10 bis 15 Jahren Vertheidiger der Stahl'schen Ansichten finden, beweist, wie schwer es ist, herrschende Meinungen auszurotten, zeigt, wie wir Menschen von Natur aus conservativ sind und sollte uns dazu führen, Alles aufzuwenden, um unseren Autoritätsglauben zu erschüttern. —

---

[15]) Dumas, leçons 133. — [16]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 129.

Besonders in Deutschland bedurfte es sehr langer Zeit, bis die Lavoisier'schen Ansichten durchdrangen. Unsere Vorfahren stiessen die aus dem revolutionären Frankreich kommenden Ideen leider zurück — sie bekämpften sie und erst spät lernten sie einsehen, was sie von sich gewiesen hatten.

Zweite Vorlesung.

Umwälzung der Ansichten über die Verbrennung. — Priestley. — Scheele. — Lavoisier. — Constanz der Materie.

Zwischen den Jahren 1774 und 1794 ward ein für die Chemie sehr wichtiger Kampf geführt; es galt die Befreiung von den Fesseln, welche die griechischen Philosophen den Denkern jener Zeit angelegt hatten; es galt, die Principien der Baco'-schen Lehre consequent durchzuführen; es handelte sich darum, das Experiment, die Beobachtung unter bestimmten Bedingungen, als Grundlage aller theoretischen Folgerungen, aller Speculationen anzuerkennen und die Vorurtheile in Wirklichkeit abzustreifen, welche die Jahrhunderte lang befolgte Methode — die Speculation in den Vordergrund zu drängen und die Beobachtung, so gut es eben ging, in das aufgestellte System einzupassen — in den Köpfen jener Zeit erzeugt hatte.

Jene zwanzig Jahre zeichnen sich nicht nur durch eine Reihe glänzender experimenteller Untersuchungen aus, sondern sie haben hauptsächlich deshalb für die Chemie eine so universelle Bedeutung, weil sie zur Aufstellung und Anerkennung eines Princips führten, welches die Grundlage aller unserer chemischen Versuche bildet und welches mit unseren allgemeinen wissenschaftlichen Anschauungen in dem Grade verbunden ist, dass uns Abweichungen davon unbegreiflich erscheinen und wir nur mit grösster Anstrengung und äusserster Objectivität

im Stande sind, wissenschaftliche Abhandlungen zu verstehen, welchen diese Grundlage fehlt.

Obgleich unzählige Versuche mit diesem Princip der Unzerstörbarkeit der Materie im Einklang stehen, so müssen wir gerade bei der Annahme eines solchen Gesetzes, welches die Grundlage aller unserer wissenschaftlichen Ansichten bildet, doppelt vorsichtig sein. Wir dürfen uns auch hier nicht einem blinden Glauben anheimgeben; wir dürfen das Gesetz nicht als ein absolut Richtiges betrachten, und wenn es uns auch noch so schwer fällt, ein wissenschaftliches Gebäude ohne dasselbe zu construiren, so dürfen wir doch niemals vergessen, dass auch dieser Grundsatz, ebenso wie alle anderen Gesetze, nur der Ausdruck der von uns beobachteten Thatsachen ist, dass allen unseren Beobachtungen Fehler anhaften und dass deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass spätere Jahrhunderte sogar dieses Princip verwerfen.

Einstweilen aber müssen wir das Gesetz als die höchste Errungenschaft der Chemie betrachten, als eine der festesten Säulen aller Naturwissenschaften, und wir datiren von der Zeit seiner Aufstellung eine neue Aera der Chemie, die moderne Chemie — unsere Chemie. Sie werden daher begreifen, dass ich Ihre Aufmerksamkeit den Jahren, in welchen dieses Gesetz zum ersten Male ausgesprochen, zum ersten Male geprüft wurde, in ganz besonderer Weise zuwenden möchte, und dass ich in eine detaillirte Schilderung der Lavoisier'schen Versuche eingehe, aus welchen eben die Richtigkeit des Grundsatzes abgeleitet wurde.

Manche sind der Ansicht, dass der Entdeckung des Sauerstoffs, welche nicht zufällig in jene Zeit fällt, die reorganisirende Wirkung, die unsere Wissenschaft erfahren hat, zuzuschreiben ist — dem ist nicht so, und den Beweis liefert eben die Geschichte der Chemie. Die Entdecker des Sauerstoffs waren Priestley und Scheele, der Reformator der Chemie Lavoisier. Ich kann der Versuchung nicht widerstehen, Ihnen zu zeigen, wie selbst nach der Entdeckung des Sauerstoffs das Phlogiston noch aufrecht zu halten gesucht

wurde, und wie die Entdecker selbst, Priestley und Scheele, alle erdenklichen Anstrengungen machten, die überraschenden Eigenschaften des Sauerstoffs mit der niemals bewiesenen Existenz des Phlogiston in Einklang zu bringen.

Priestley entdeckte im Jahre 1774 das Sauerstoffgas; er isolirte und untersuchte es; ihm gehört die Priorität der Entdeckung. Wenige Monate später erschien Scheele's Publication über diesen Gegenstand, dessen Versuche erweislich unabhängig von denen Priestley's sind[1]. Beide bedienten sich der ungefähr gleichen Bereitungsmethode. Sie erhielten das Gas aus Quecksilberoxyd, Braunstein, Mennige, Salpeter u. s. w. Auch Lavoisier hat eine Abhandlung über den Sauerstoff geschrieben, doch giebt Priestley an, dass er Lavoisier vorher schon von seiner Entdeckung Mittheilung gemacht habe[2], wovon dieser freilich nichts erwähnt. Es ist bedauerlich, aber leider wie es scheint erwiesen, dass Lavoisier wiederholt versucht hat, die Verdienste Anderer sich anzueignen. Ich gehe darauf hier nicht näher ein, da ich glaube, dass dies für die Entwicklungsgeschichte der Chemie unwesentlich ist. Die Persönlichkeit der Menschen gehört ihrer Zeit an, der Geschichte ihre Werke. Lavoisier hat begangene und nicht begangene Fehler mit seinem Leben büssen müssen — seine Zeit hat ihn gerichtet. Die Nachwelt darf Seiner mit Bewunderung und mit Nachsicht gedenken.

Was uns interessiren muss, sind die verschiedenen Auffassungen, welche dem Sauerstoffgas von seinen Entdeckern geworden sind.

Priestley, der Verehrer des Zufalls, der behauptet, diesem seine grössten Entdeckungen zu verdanken, für den jeder neue Versuch eine neue Quelle von Ueberraschungen ist[3], beschreibt ausführlich, wie er den Sauerstoff gefunden und dessen Eigenschaften studirt habe. Er erkennt, dass in diesem Gase die

---

[1]) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 260. — [2]) Priestley, The doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted. — [3]) Priestley, Experiments and Observations on different Kinds of air. Birmingham 1790, vol. II, 102, 110, 113 etc.

Verbrennung besser als in jedem anderen vor sich geht, nimmt auch an, dass die atmosphärische Luft die Eigenschaft, Verbrennung und Athmung zu unterhalten, dem von ihm entdeckten Gase verdanke; er findet, dass dasselbe von Stickoxyd absorbirt wird, wodurch er ein Mittel erhält, die Quantitäten von Sauerstoff in Gasgemengen zu bestimmen — was aber schliesst er daraus, wie erklärt er diese Erscheinungen? Nach ihm muss, wenn eine Substanz verbrennt, ihr Phlogiston sich ausscheiden können [4]). Damit aber dies geschehe, muss das Phlogiston einen anderen Körper vorfinden, mit dem es sich verbindet. In Luft ist Verbrennung möglich; Luft kann daher Phlogiston aufnehmen, aber nur bis zu einem gewissen Grade, denn nach einiger Zeit wird sie unfähig, die Verbrennung weiter zu unterhalten, sie ist dann mit Phlogiston gesättigt. — In dem von Priestley entdeckten Sauerstoffgase verbrennen die Körper besser als in Luft, es ist dephlogistisirte Luft, welchen Namen Priestley für den neuen Körper vorschlägt: von Phlogiston befreite Luft, die zur Aufnahme desselben besser geeignet ist, als gewöhnliche Luft. Stickstoff dagegen, der zurückbleibt, nachdem der Sauerstoff der Luft absorbirt ist, von dem Priestley weiss, dass er weder Verbrennung noch Athmung unterhält, ist mit Phlogiston gesättigte, phlogistisirte Luft. Für Priestley war die Existenz des Sauerstoffs durchaus kein Grund gegen die Annahme des Phlogiston, welche er bis zum Ende seines Lebens vertheidigt. So sehen wir ihn noch im Anfang dieses Jahrhunderts, als schon die meisten Chemiker die Phlogistontheorie aufgegeben hatten, aus Amerika, wohin er sich seiner religiösen Grundsätze wegen geflüchtet hatte, Briefe an die französische Akademie richten, worin er um Widerlegung seiner Ansichten bittet [5]). Diese war nicht schwer zu geben, und wenn sie ihm auch von der französischen gelehrten Gesellschaft versagt wurde, so dürfen wir nicht versäumen, das Fehlerhafte seiner Betrachtungsweise hervorzuheben.

---

[4]) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 242. — [5]) Dumas, leçons de phil. chim. pag. 115.

„Verbrennt ein Körper in Luft, so wird diese phlogistisirt“ — verbrennen wir Phosphor, so erhalten wir feste Phosphorsäure (oder phosphorige Säure) und Stickstoff, die phlogistisirte Luft, bleibt zurück. Verbrennen wir aber eine Kerze oder Kohle, so erhalten wir ein mit Kohlensäure gemengtes Stickgas, das theilweise durch Alkali absorbirbar ist, also eine phlogistisirte Luft von anderen Eigenschaften als vorher. Verbrennen wir Phosphor in dephlogistisirter Luft, so bleibt gar nichts zurück — die phlogistisirte Luft verschwindet. — Sie sehen die Widersprüche, zu welchen das Priestley'sche System führen musste, wenn man es auf die damals bekannten Thatsachen anwandte. Priestley erkannte dies nicht, weil seine chemischen Kenntnisse im Allgemeinen gering waren [6]), weil er auf von Anderen gefundene Resultate keinen Werth legte und weil er überhaupt einmal gefasste Ideen mit der zähesten Hartnäckigkeit vertheidigte.

Was nun waren Scheele's theoretische Ansichten, wie fasste er das Sauerstoffgas auf? Scheele, das Ideal aller rein experimentellen Chemiker, der Entdecker unzähliger Körper, ein Mann, der mit den geringsten Mitteln die schwierigsten Untersuchungen ausführte, der die Gabe des Beobachtens im höchsten Grade besass, so dass man ihm bei seiner grossen Zahl von Arbeiten kaum einen Fehler nachweisen kann; Scheele, der nicht, wie dies heute noch den besten und tüchtigsten Beobachtern begegnet, die Hälfte der Dinge übersieht, sondern die Fülle der Erscheinungen auffasst, sie zergliedert und für den jeder neue Versuch eine Fundgrube grosser Entdeckungen wird — welch geistigen Fortschritt brachte er unserer Wissenschaft?

Nur einen sehr geringen, muss ich leider erwidern. Seine allgemeinen Ideen sind so verworren, dass ich mich nur ungern der Aufgabe unterziehe, Ihnen davon einen Begriff zu geben.

Scheele hat seine Ansichten namentlich in einem kleinen Werk über „Luft und Feuer“ niedergelegt. Es ist hauptsäch-

---

[6]) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 239.

lich deshalb so schwer, sich von seinen Ansichten Rechenschaft zu geben, weil die Grundlage derselben, das Phlogiston, eine unbekannte Substanz ist, der er alle möglichen Eigenschaften beilegen konnte, so dass man in Versuchung kommt, sie bald mit einem uns bekannten Elemente zu identificiren, bald aber auch sie dem von den Physikern als Aether bezeichneten Medium an die Seite zu stellen. So scheint es manchmal, als ob Scheele der Cavendish-Kirwan'schen Hypothese huldige und unter Phlogiston Wasserstoff verstehe[7]), doch stimmt dies wieder mit vielen anderen Anschauungen dieses Chemikers nicht überein. Im Allgemeinen ist für ihn das Phlogiston eine feine, wenig wiegende Substanz, von der er voraussetzt, dass sie die Gefässwände durchdringen kann. Den Sauerstoff betrachtet er als Verbindung von Wasser mit einer hypothetischen salinischen Materie[8]), in welcher Verbindung nach ihm nur wenig Phlogiston enthalten ist. Bei der Verbrennung tritt das Phlogiston des verbrennlichen Körpers mit der hypothetischen Substanz des Sauerstoffs als Wärme und Licht aus; zurück bleibt der andere Bestandtheil des verbrennlichen Körpers — Metallkalk z. B. — verbunden mit dem Wasser des Sauerstoffs. Der Wasserstoff ist für Scheele fast reines Phlogiston, das aber geringe Mengen jener hypothetischen (Wärme-) Substanz enthält, die auch im Sauerstoff vorhanden ist. Wird Wasserstoff mit Sauerstoff verbrannt, so scheidet sich aus letzterem das Wasser aus und zu dem Wasserstoff, der Verbindung von Phlogiston mit wenig Wärmesubstanz, tritt die Wärmesubstanz des Sauerstoffs und bildet dann Wärme und Licht. Man brauchte also zu dem Wasserstoff nur noch von jener hypothetischen Substanz hinzuzufügen, um ihn in Wärme und Licht zu verwandeln. —

Scheele's Ideen stehen im Widerspruch mit allen Gewichtsverhältnissen, um die er sich wenig kümmerte. Nach seinen Ansichten müsste der Metallkalk z. B. weniger wiegen als das Metall plus dem verbrauchten Sauerstoff, da ja das

---

[7]) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 262. — [8]) ibid. I, 261.

Phlogiston des ersteren mit der Wärmesubstanz des letzteren verbunden als Wärme und Licht entweicht. Es stand eben die Annahme der ponderablen Wärmesubstanz, die in seinen Ueberlegungen eine grosse Rolle spielt, mit den früheren Versuchen von Boerhave (vergl. S. 8) im Widerspruch, so dass Scheele's theoretische Ansichten sich mehr an diejenigen wandten, welche Stahl's Lehre um jeden Preis festhalten wollten, als an die, welche frei von Vorurtheilen eine Erklärung der beobachteten Thatsachen wünschten. Ich verlasse dieselben um so lieber, als ich mich jetzt zu den Ideen und Anschauungen Lavoisier's wenden will, welche Jedem zugänglich und verständlich sind, da sie die Grundlage der heutigen Chemie bilden.

Sie werden nicht von mir verlangen, dass ich Ihnen alle Arbeiten dieses genialen Forschers aufzähle und beschreibe; es übersteigt dies die Forderungen, die man an einen geschichtlichen Ueberblick, wie ich ihn zu geben beabsichtige, machen kann; andererseits verdient aber die Bedeutung des Mannes, den wir vor Augen haben, dass ich ihn von seinen Zeitgenossen gesondert behandle.

Was seine Arbeiten über die der anderen Chemiker seiner Zeit stellt, ist die Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse, welche bei ihm zu entscheidenden Kriterien der Erscheinungen werden. Schon vor Lavoisier, und ich rufe dies absichtlich in Ihr Gedächtniss zurück, hatten Rey und nach ihm Hooke und Mayow ihr Augenmerk auf die Gewichtsvermehrung bei der Verbrennung gerichtet. Die von ihnen aufgestellten Ansichten stehen der richtigen Interpretation des Vorganges nahe, der Wahrheit am nächsten kam Mayow. Für ihn ist das die Verbrennung wesentlich bedingende der in der Luft vorhandene *spiritus nitro-aëreus* (dessen Name an das gleichzeitige Vorkommen desselben in dem Salpeter und in der Luft erinnern soll), der sich bei der Verkalkung mit dem Metall vereinigt. Zu einem Verbrennungsprocess gehören nach ihm nicht nur brennbare Theilchen, die er als *particulas sulphureas* bezeichnet, sondern auch die An-

wesenheit jenes *spiritus nitro-aëreus*, durch dessen Aufnahme er die Gewichtsvermehrung erklärt [9]). Wie wenig übrigens diese Ansichten damals verstanden wurden, wie wenig sicher sie bewiesen waren, zeigt die Aufstellung der Phlogistontheorie, die in jene Zeit fällt, und die Anerkennung, welche dieselbe gefunden hat.

Trotzdem kann man für Lavoisier nicht die Priorität der Erklärungsweise des Verbrennungsprocesses in Anspruch nehmen; er hat jedoch seine Ansichten nicht von jenen Chemikern erhalten, deren Werke nur wenig verbreitet und nicht beachtet worden waren. Was aber Lavoisier über dieselben stellt, ist, dass er nicht nur wie sie eine Idee aussprach, welche als Erklärung einiger Erscheinungen benutzt werden konnte, sondern dass er die Allgemeinheit des Princips von der Constanz der Materie durch eine Reihe glänzender Untersuchungen, die Wage in der Hand, rechtfertigte und so bewies, dass er nicht nur ein speculativer Kopf war, sondern dass er ein wissenschaftlicher Denker und Arbeiter gewesen, der seine Ansichten durch geistvoll ausgedachte Versuche controllirte und aus diesen wieder neue Ideen schöpfte.

Man kann nicht behaupten, wenigstens habe ich es aus Lavoisier's Werken nicht herauslesen können, dass er das Princip von der Unzerstörbarkeit der Materie als ein Axiom aufstellt. Er hat aber die Wahrheit dieses Gesetzes erkannt, warum sonst hätte er sich zu seiner ersten Arbeit „Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde“ eine Wage construiren lassen, die Alles an Feinheit übertraf, was man damals bei solchen Instrumenten kannte. Er hat die Wahrheit dieses Princips erkannt, aber er spricht es nicht aus — der Versuch, nicht Worte beweisen und so hält er damit zurück bis zu einer passenden Gelegenheit, wie er mit dem Angriff auf die Phlogistontheorie zurückgehalten hat, bis er sah, dass der Moment gekommen sei, wo er mit einem Schlage jenes nur noch durch vermoderte Vorurtheile gehaltene Kartenhaus umwerfen konnte.

---

9) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 131.

So finden wir denn in seinen Werken nur hie und da, wo es sich für ihn darum handelt, sofort Gründe für eine Ansicht beizubringen, zu deren Stütze die nöthigen Versuche noch nicht vollendet sind, seine Ideen über diesen fundamentalen Satz ausgedrückt; z. B. in seiner ersten Abhandlung über die Zusammensetzung des Wassers, das er aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehend findet und wo er gern nachweisen möchte, dass das aus diesen Gasen entstehende Wasser dem Gewichte nach gleich sei der Summe der Gewichte von Wasserstoff und Sauerstoff, was er damals noch nicht durch das Experiment festgestellt hatte. Dort meint er, dass dies von selbst folge, da ja das Ganze nothwendig seinen Theilen gleich sein müsse[10]), und bei dieser Verbrennung Nichts entstehe als Wasser. Es handelte sich nämlich damals um die Priorität dieser Entdeckung, welche man nicht mit Unrecht Cavendish und nicht Lavoisier zuschreibt; Letzterer hatte, wie aus einem Briefe Blagden's[11]) und aus einem Schreiben von Laplace an de Luc[12]) hervorgeht, schon vor seinen Versuchen Kenntniss von Cavendish's Arbeit und beeilt sich, seine Resultate zu publiciren. So erlangen wir Kunde von einem Grundsatze, der ihm längst klar war, den aber nur die wenigsten Chemiker sofort adoptirten. Später drückt sich Lavoisier noch bestimmter aus. Er sagt: „Man kann die angewandten Substanzen und die erhaltenen Producte in eine algebraische Gleichung bringen, aus der man, wenn ein Glied unbekannt ist, dieses berechnen kann“[13]). Es ist dies die erste Idee zu jenen Gleichungen, von denen wir täglich Gebrauch machen.

Doch greifen wir dem Entwicklungsgange dieses grossen Denkers nicht vor, verfolgen wir ihn, wenigstens im Allgemeinen von seinen ersten Versuchen an — man kann wohl sagen, dass seine Entwicklung die der Chemie jener Zeit ist.

Lavoisier's erste Arbeit behandelt die Verwandlung des Wassers in Erde[14]); er zeigt die Unrichtigkeit dieser damals

---

[10]) Lavoisier, Oeuvres II, 339. — [11]) Crell, Annalen I, 58. — [12]) Kopp, die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers p. 271. — [13]) Dumas, leçons de phil. chim. 157. — [14]) Lavoisier, Oeuvres II, 1.

allgemein verbreiteten Annahme. Interessant ist es, ihn bei diesem Versuche zu verfolgen. Er schliesst eine gewogene Menge Wasser in ein Glasgefäss ein, welches damals unter dem Namen Pelikan bekannt war und so beschaffen ist, dass eine Röhre, die oben an den Hals angeschmolzen ist, in den Bauch des Gefässes zurückführt. Er wiegt dasselbe leer und mit Wasser gefüllt, wiegt sogar das Ganze, nachdem er die eine Oeffnung durch einen Glasstöpsel verschlossen hat und destillirt dann das Wasser während 100 Tagen; die Bildung von Erde beginnt schon nach einem Monat, doch fährt er mit der Destillation fort, bis ihm die gebildete Menge genügend erscheint. Nun wiegt er den Apparat von Neuem, er findet ihn ebenso schwer wie vorher, woraus er schliesst, dass keine Feuermaterie eingedrungen sei; denn sonst, meint er, müsse das Gewicht vermehrt worden sein. Er öffnet nun, wiegt das Wasser mit der Erde, findet das Gewicht erhöht, das des Glases aber vermindert. Dies führt ihn dazu, anzunehmen, dass das Glas durch das Wasser angegriffen werde und dass die Erdbildung keine Verwandlung, sondern eine Zersetzung sei. Seine Folgerungen schliessen sich genau den Versuchen an, doch lässt er sich nicht blind von ihnen leiten. So findet er die Zunahme des Wassers um einige Gran grösser, als die Abnahme des Glasgewichts. Ein Anderer hätte vielleicht daraus auf die Entstehung von Materie geschlossen; Lavoisier erklärt es aber für einen Versuchsfehler, und so gewagt diese Ansicht für jene Zeit auch ist, so zeigt sie andererseits, dass er von tiefen Ideen geleitet wird und seine Versuche zu kritisiren versteht, denn alle späteren Forschungen haben die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt.

Scheele[15]) seinerseits war ungefähr zur selben Zeit mit ähnlichen Versuchen beschäftigt und gelangt zu den gleichen Resultaten; aber wie verschieden ist die Art, in welcher der schwedische Chemiker das Experiment anstellt! Er analysirt die Erde und findet, dass sie aus denselben Sub-

---

[15]) Dumas, leçons p. 129.

stanzen besteht, wie das Glas, in welchem das Wasser erhitzt worden war.

Eine spätere Abhandlung Lavoisier's behandelt die Gewichtsvermehrung bei der Verbrennung; schon im Jahre 1772 reicht er der französischen Akademie ein versiegeltes Papier ein, worin er nachweist, dass die Verbrennungsproducte von Phosphor und Schwefel schwerer als diese sind, was er einer Absorption von Luft zuschreibt — von Luft, denn der Sauerstoff war noch nicht entdeckt[16]). Bei der Untersuchung über die Verkalkung des Zinns[17]) lässt er diese in einem geschlossenen Apparat vor sich gehen, den er vorher und nachher wiegt, ohne eine Aenderung zu bemerken, woraus er folgert, dass keine Feuermaterie aufgenommen worden sei; ferner zeigt er, dass das Metall an Gewicht ebenso viel zugenommen, wie die Luft verloren habe.

Da wird der Sauerstoff entdeckt — Lavoisier wiederholt die Versuche Priestley's und Scheele's; aber durchaus abweichend sind seine Folgerungen von denen der beiden anderen Chemiker. Er ist vorbereitet auf diese Entdeckung und sie wird für ihn die Grundlage einer neuen Theorie. Er erkennt sogleich den Sauerstoff als den Theil der Luft, der sich bei der Verbrennung mit dem verbrennlichen Körper verbindet, er nennt ihn „*air éminemment pur*"; zeigt in derselben Abhandlung, dass die fixe Luft eine Verbindung sei von Kohle mit dieser reinen Luft und dass letztere auch im Salpeter enthalten sei[18]).

Einige Zeit später, im Jahre 1777, stellt er dann eine vollständige Verbrennungstheorie auf[19]). Er sagt:

1) Es entwickelt sich bei jeder Verbrennung Wärme und Licht.

2) Die Körper brennen nur in reiner Luft (*air éminemment pur*).

3) Diese wird bei der Verbrennung verbraucht, und die Gewichtszunahme des verbrannten Körpers ist gleich der Gewichtsabnahme der Luft.

---

[16]) Lavoisier, Oeuvres II, 103. — [17]) ibid. II, 105. — [18]) ibid. II, 125. — [19]) ibid. II, 226.

4) Der brennbare Körper wird gewöhnlich durch seine Verbindung mit der reinen Luft in eine Säure verwandelt, die Metalle dagegen in Metallkalke.

Diesen letzteren Satz, der später, wenn wir von Säuretheorien handeln, von Bedeutung wird, sucht Lavoisier in einer Abhandlung über die Zusammensetzung der Salpetersäure auch für diese nachzuweisen [20]). Er zeigt dort den Gehalt derselben an Sauerstoff, während er den an Stickstoff nicht kennt, welchen erst einige Jahre später Cavendish dadurch entdeckte, dass er elektrische Funken durch Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff schlagen liess [21]), wobei Salpetersäure entsteht.

Lavoisier stellt damals zusammen, wie die Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff, die Schwefelsäure aus Schwefel und Sauerstoff, die Phosphorsäure aus Phosphor und Sauerstoff, die Salpetersäure aus „*air nitreux*“ und Sauerstoff bestehe; er zeigt ferner, wie man durch Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure, also durch Zuführung von Sauerstoff, eine Säure erhält, und schliesst daraus, dass Priestley's dephlogistisirte Luft das sauermachende Princip (*Principe acidiflable* — *principe oxygine*) enthalten müsse [22]). Er betrachtet von nun an alle Säuren aus einer Base, einem Radical und diesem principe oxygine bestehend. Seine „air pur“ dagegen enthält neben diesem sauermachenden Princip noch die „*matière de chaleur*“.

Es ist gewiss bemerkenswerth, auch Lavoisier von einer Feuermaterie sprechen zu hören, welches Wort er später durch „calorique“ ersetzt, und dessen Bedeutung ich Ihnen verständlich machen will.

Die „*matière du feu*“ hat kein Gewicht. Lavoisier zeigt dies, indem er Phosphor in verschlossenen Gefässen verbrennt, wobei Wärme frei wird, aber kein Gewichtsverlust stattfindet [23]). Ferner lässt er Wasser in geschlossenen Räumen gefrieren und

---

[20]) Lavoisier, Oeuvres II, 129. — [21]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 231. — [22]) Lavoisier, Oeuvres II, 248. — [23]) Lavoisier, Oeuvres II, 619.

findet auch hierbei keine Gewichtsveränderung. Da er nun aus eigenen Versuchen weiss, dass bei dem Vorgang Wärme austritt, so hält er sich für berechtigt anzunehmen, dass Wärme Nichts wiegt. Einen besseren Begriff von dem, was Lavoisier „*matière du feu*“ nennt, werden Sie erhalten, wenn ich Ihnen seine Ansichten über die Constitution der Materie gebe, die ich seinen „Réflexions sur le phlogistique“ entnehme [24]). Nach ihm besteht die Materie aus kleinen Theilchen, die sich nicht berühren, da sonst eine Verminderung des Volumens durch Kälte nicht erklärt werden könne [25]); zwischen den Theilchen befindet sich der Wärmestoff. Je wärmer ein Körper ist, desto mehr Wärmestoff enthält er. Dass übrigens die Körper bei gleicher Temperaturzunahme nicht gleich viel Wärmestoff aufnehmen, hat Lavoisier in den mit Laplace gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchungen über die specifische Wärme verschiedener Körper nachgewiesen [26]), auf welche Versuche ich hier ebenso wenig wie auf die über Verbrennungswärme [27]) eingehen kann. Lavoisier weiss, dass Eis durch Zuführung von Wärme zuerst in Wasser, dann in Dampf verwandelt wird. In den Gasen ist daher am meisten Wärmestoff. So ist es zu verstehen, wenn er sagt, dass seine „*air éminemment pur*“ aus dem sauermachenden Princip und Wärmestoff bestehe. Bei der Verbrennung verbindet sich das erstere mit dem verbrennlichen Körper und der Wärmestoff wird frei. Er erzeugt Wärme und Licht.

Sehr bezeichnend für Lavoisier's Standpunkt ist folgender Satz [28]): „Die Wärme ist das Resultat der unsichtbaren Bewegungen der Moleküle, die Summe der Producte aus den Massen in die Quadrate der Geschwindigkeiten.“ Wir finden ihn hier vollständig in Uebereinstimmung mit den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie. Von grosser Wichtigkeit, obgleich nicht ganz richtig, sind auch seine Anschauungen über die bei der Ver-

---

[24]) Lavoisier, Oeuvres II, 623. — [25]) vergl. auch Lavoisier, Traité de Chim. p. 1 etc. — [26]) Lavoisier, Oeuvres II, 289. — [27]) ibid. II, 318 u. 724. — [28]) ibid. II, 285.

brennung frei werdende Wärme. Er sagt[29]): „Verbrennt ein fester Körper (Phosphor) in einem Gase (Sauerstoff) und ist das Verbrennungsproduct (Phosphorsäure) fest, so erklärt sich die frei gewordene Wärme aus der Verdichtung, welche das Gas erfahren hat, um fest zu werden.“ Ist das Verbrennungsproduct gasförmig (Kohlensäure), so sucht Lavoisier die aufgetretene Wärme aus der Aenderung der specifischen Wärme abzuleiten. Im Allgemeinen stellt er auf, dass die Verbrennungswärme dann am grössten sein müsse, wenn sich zwei Gase zu einem festen Körper verbinden. — In welch' richtiger Weise er diese Grundsätze zu verwerthen wusste, zeigt sich bei seiner Erklärungsweise der Kälte, hervorgebracht durch Lösung von Salzen in Wasser. Lavoisier nimmt wie wir an, dass es die Veränderung des Aggregatzustandes sei, welche den Wärmeverbrauch herbeiführe[30]). Er zeigt ferner, wie die Wärmemenge, welche beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser frei wird, von einer Volumverminderung begleitet ist und wie das Maximum beider zusammenfällt, wo also Theorie und Versuch harmoniren.

Doch vertiefen wir uns nicht zu sehr in diese Ansichten, die wenigstens theilweise der Physik angehören, und kehren wir zurück zu den rein chemischen Arbeiten.

Lavoisier ist ein Anhänger der Boyle'schen Definition von Element[31]), der wir heute noch treu geblieben sind. Element ist für ihn jede Substanz, die nicht weiter zerlegt werden kann[32]). Welche Bedeutung diese Definition hat, von welcher Wichtigkeit der Begriff des Elements in dieser Weise aufgefasst für die gesammte Naturwissenschaft geworden ist, das hat namentlich Helmholtz[33]) hervorgehoben.

Die Metalle wurden von Lavoisier zuerst als Elemente angesehen. In einer langen Abhandlung[34]) bekämpft er die herrschende Ansicht, welche in den Metallen Phlogiston an-

---

[29]) Lavoisier, Oeuvres II, 647. — [30]) ibid. II, 654. — [31]) Kopp, Gesch. d. Chem. II, 275. — [32]) Nomenclature chim. 16. — [33]) Tageblatt der Naturforscherversammlung in Innsbruck 1869, p. 37. — [34]) Lavoisier, Oeuvres II, 623.

nahm. Diese interessanten Erörterungen, welche die Vernichtung des früheren Systems enthalten, erscheinen erst gegen das Ende seiner kurzen und glänzenden wissenschaftlichen Laufbahn; im Anfang fehlte ihm die Erklärung für eine Reihe von Erscheinungen, welche mit der Kirwan'schen Phlogistontheorie im Einklang standen. Ich meine das Verhalten der Metalle gegen Säuren, der dabei auftretende Wasserstoff und die mit diesem von Priestley ausgeführten Reductionen. Erst nachdem die Zusammensetzung des Wassers durch Cavendish, Watt und Lavoisier[35]) selbst ermittelt worden war, kommt Laplace auf die Idee, wie Lavoisier erzählt[36]), dass bei der Auflösung der Metalle durch Säuren Wasser zersetzt, der Wasserstoff also aus dem Wasser entwickelt werde, während sich der Sauerstoff desselben mit dem Metall zu einem Oxyde verbinde. Auch die Reductionserscheinungen werden jetzt klar; es verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser, und das Metall bleibt zurück. Lavoisier sucht alle diese Sätze durch eine Reihe vortrefflicher Versuche zu beweisen; namentlich sind seine Untersuchungen über die Zersetzung des Wassers äusserst interessant[37]). Er leitet Wasserdämpfe über gewogene glühende Eisenspäne und fängt den Wasserstoff in einem Eudiometer auf. Auch hier wiegt er Alles: das Wasser, die Zunahme des Eisens und den Wasserstoff. Auf diese Weise gelingt es ihm, die quantitative Zusammensetzung des Wassers zu finden, und diese bildet zusammen mit der Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure, welche er etwas später ermittelt[38]), den Ausgangspunkt seiner Arbeiten über die organische Analyse[39]).

Lassen Sie mich in Bezug auf diese Versuche wenigstens Einiges anführen. Wenn auch die gefundenen Zahlen nicht sehr

---

[35]) Ueber den Antheil, welchen jeder Einzelne an dieser überaus wichtigen Entdeckung hatte, vergl. H. Kopp: Ueber die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers 1875. — [36]) Lavoisier, Oeuvres II, 342. — [37]) ibid. II, 360. — [38]) Lavoisier, Oeuvres II, 403. — [39]) ibid. II, 586.

genau sind, so sind doch die Methoden so wichtig, dass ich sie nicht mit Stillschweigen übergehen kann.

In eine Glocke, die ein gemessenes Sauerstoffvolumen enthält und über Quecksilber steht, bringt Lavoisier ein gewogenes Stück Kohle in einer Schale, in der sich ausserdem eine Spur Phosphor und Zunder befindet. Durch ein gebogenes glühendes Eisen entzündet er den Phosphor, der die Verbrennung auf den Zunder und schliesslich auf die Kohle überträgt. Nachdem diese erloschen, nimmt er die Schale heraus, wiegt zurück und findet so die Menge der verbrannten Kohle. Er misst dann das Gasvolumen in der Glocke, absorbirt die gebildete Kohlensäure durch Kali und misst von Neuem. Auf diese Weise erhält er die Volumina der gebildeten Kohlensäure und des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs, also alle Daten, um die Zusammensetzung der Kohlensäure zu berechnen.

Diese benutzt er zur Ausführung der Analyse organischer Körper, wie Weingeist, Oel und Wachs. Schon früher hatte er sich überzeugt, dass sich bei der Verbrennung dieser Substanzen nur Wasser und Kohlensäure bilden, woraus er ganz richtig schloss, dass sie nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Zur Bestimmung ihrer quantitativen Zusammensetzung bedient sich Lavoisier eines ähnlichen Apparats wie der oben angedeutete. Unter die Glocke bringt er z. B. eine Weingeistlampe, die er vorher und nachher wiegt; er bestimmt ausserdem die Menge der gebildeten Kohlensäure und des verbrauchten Sauerstoffs, aus welchen er die Zusammensetzung des Alkohols berechnen kann.

Ich will hiermit die Betrachtungen über Lavoisier's Arbeiten schliessen. Es war nur eine oberflächliche Würdigung seiner Verdienste, die ich Ihnen geben konnte. Erst durch ein eingehendes Studium seiner Werke können Sie sich einen vollständigen Begriff seiner Bedeutung machen, können Sie verstehen lernen, was unsere Wissenschaft seinem erhabenen Geiste zu verdanken hat. Einzelne Gebiete seiner Thätigkeit habe ich nicht einmal erwähnt, so z. B. die Arbeiten über Respiration,

worüber ich noch einige Worte bemerken will. Schon Priestley wusste, dass Sauerstoff zur Athmung nothwendig ist[40]). Lavoisier zeigt, wie derselbe in den Lungen zur Kohlensäure- und Wasserbildung benutzt wird, und wie dieser Vorgang, den er mit Recht einem Verbrennungsprocesse an die Seite stellt, dem Menschen die zu seiner Existenz nöthige Wärme liefert[41]). Er weist nach, dass die ausgeathmete Kohlensäure ihren Kohlenstoff aus dem Blute, aus dem Menschen selbst nimmt, dass wir uns also gewissermaassen durch den Athmungsprocess selbst verbrennen und uns verzehren würden, wenn wir nicht durch unsere Nahrung das wieder ersetzten, was wir verbrannt haben. Da er nun ferner durch besondere Versuche findet, dass bei angestrengter Thätigkeit die Athmung erhöht, also der Verbrauch an Kohlenstoff vermehrt wird, so gelangt er zu dem Schlusse, dass der arme und deshalb zur Arbeit gezwungene Mensch mehr Kohlenstoff verbraucht, als der reiche Faullenzer, dass aber der letztere, durch eine unglückliche Art der Vertheilung der Güter, seinen geringeren Verbrauch durch bessere Nahrung viel eher ersetzen kann, als der arme Arbeiter. Er fordert deshalb die Gesellschaft auf, durch ihre Institutionen diesem Uebelstande abzuhelfen, das Loos der armen Classe zu verbessern und auf diese Weise die Ungleichheiten, welche scheinbar in der Natur begründet sind, so weit als möglich auszugleichen. Er schliesst diese geistreiche Abhandlung mit den Worten[42]):

> „Es ist nicht unumgänglich nothwendig, Beamter des Staats zu sein und sich bei der Organisation desselben zu betheiligen, um die Dankbarkeit der Menschen zu verdienen und seinem Vaterlande den Tribut zu zahlen.
>
> Auch der Naturforscher kann von seinem Laboratorium aus, patriotische Functionen ausüben; er kann durch seine Arbeiten die mannigfaltigen Uebel und Krankheiten der Menschheit vermindern, ihren Wohlstand und ihr Glück er-

---

[40]) Vergl. S. 19. — [41]) Lavoisier, Oeuvres II, 331. — [42]) Lavoisier, Oeuvres II, 703.

höhen, und wenn es ihm auch nur gelänge, durch irgend einen neuen Weg, den er der Wissenschaft bahnt, das mittlere Lebensalter der Menschen um einige Jahre, ja nur um einige Tage zu verlängern, so darf er hoffen, ein Wohlthäter des Menschengeschlechts genannt zu werden."

Seine Zeit hat ihm seine Bemühungen schlecht gelohnt. — Vier Jahre später, 1794, wurde er auf Befehl des Revolutionscomité guillotinirt.

Dritte Vorlesung.

Chemische Nomenclatur. — Verwandtschaftstafeln. — Berthollet's Ansichten. — Streit über constante Zusammensetzung.

Sie werden jetzt verstehen, warum man von Lavoisier eine neue Aera datirt und ihn als Reformator der Chemie bezeichnet; denn was waren die theoretischen Ansichten vor ihm und was waren sie bei seinem Tode?

Er erlebte noch den Triumph, seine Ideen wenigstens in Frankreich allgemein anerkannt zu sehen, und auch in England und Deutschland, wo seine Werke übersetzt wurden, gewannen sie immer mehr Boden, so dass man berechtigt ist zu sagen, dass mit dem Anfange dieses Jahrhunderts das Phlogiston aus den wissenschaftlichen Werken verschwunden ist.

Lavoisier hat nicht nur die alte Theorie gestürzt, sein Hauptverdienst besteht darin, dass er eine neue an ihre Stelle setzte, und es ist vielleicht zweckmässig, die wesentlichsten Sätze derselben hier zusammenzustellen:

1. Bei allen chemischen Reactionen wird nur die Form der Materie geändert, ihre Menge bleibt constant; man kann deshalb die angewandten Substanzen und die erhaltenen Producte in eine algebraische Gleichung bringen, aus der, wenn ein Glied derselben unbekannt ist, dieses sich berechnen lässt.

2. Bei den Verbrennungserscheinungen verbindet sich der verbrennende Körper mit Sauerstoff, es entsteht so im Allgemeinen eine Säure; bei Verbrennungen der Metalle entstehen die Metallkalke.

3. Alle Säuren enthalten Sauerstoff, verbunden, wie er sagt, mit einer Base oder mit einem Radical, welches bei anorganischen Körpern meistens ein Element, bei organischen dagegen aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist, manchmal auch Stickstoff oder Phosphor enthält.

Halten Sie diese drei Sätze gegen die Ansichten der Phlogistiker, gegen die Theorien, welche vor Lavoisier herrschten, und Sie werden die Reform begreifen, welche unsere Wissenschaft durch ihn erfahren hat. Man fing an chemisch ganz anders zu denken, und die bis jetzt gefundenen Thatsachen erschienen in einem neuen Lichte; man musste sie sich gewissermaassen übersetzen, um sie zu verstehen, und da erkannte man, dass für die neue Auffassung auch eine neue Sprache nothwendig war: das Bedürfniss einer chemischen Nomenclatur machte sich fühlbar.

Ich übergehe hier alle Versuche, welche vor dieser Zeit gemacht worden waren, um eine einheitliche Ausdrucksweise zu gewinnen; sie führten zu keinem nennenswerthen Resultate, dieselben fallen auch in eine Zeit, welche ich hier nur oberflächlich betrachten konnte. Erwähnen will ich jedoch, dass sich Bergmann wiederholt an französische Chemiker wandte, um eine Einigung in Bezug auf die Benennung der Körper zu erzielen. Vielleicht hierdurch angeregt, reiste Guyton de Morveau im Jahre 1782 nach Paris und legte der dortigen Akademie einen Entwurf der chemischen Nomenclatur vor. Derselbe enthielt viel Neues und Gutes, er konnte sich aber der Zustimmung der angesehensten Chemiker jener Zeit nicht erfreuen, da er die Existenz des Phlogistons voraussetzte, welche von Lavoisier damals schon lebhaft bestritten wurde. Diesem gelang es, Guyton von der Richtigkeit seiner Ideen zu überzeugen. Guyton willigte ein, sein System umzuarbeiten, und mit Lavoisier, Berthollet und Fourcroy gemeinsam gab er im Jahre 1787 die „Nomenclature chimique" heraus. Da in derselben schon die Principien der heutigen chemischen Sprache enthalten sind, da sie die Grundlage unserer Ausdrucksweise bildet, so glaube ich dieselbe nicht

mit Stillschweigen übergehen zu dürfen. Ich will Ihnen wenigstens das Wesentlichste daraus mittheilen. Natürlich bin ich dabei genöthigt, mich manchmal französischer Worte zu bedienen, besonders da, wo eine strenge deutsche Uebersetzung nicht möglich ist.

Es werden die Körper in Elemente und Zusammensetzungen eingetheilt. Zu den ersteren werden alle Substanzen gerechnet, die man noch nicht weiter hat zerlegen können. Sie zerfallen in fünf Classen. Die erste begreift diejenigen Körper, deren Vorkommen sehr verbreitet ist und deren Verhalten für Unzerlegbarkeit spricht. Hierher gehört: 1. die Wärme (*calorique*), 2. das Licht, 3. der Sauerstoff, 4. der Wasserstoff, 5. der Stickstoff (*azote*). Die zweite Classe enthält die säureerzeugenden Basen, wie Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff etc. Die dritte umfasst die Metalle, die vierte die Erden, die fünfte die Alkalien, welche bekanntlich damals noch nicht zerlegt waren. Die Namen der Substanzen aus der 2., 3. und 4. Classe werden im Allgemeinen nicht verändert; die Alkalien werden Kali, Natron und Ammoniak genannt [1]). Bei allen diesen Körpern, welche mit Ausnahme des Ammoniaks für einfach gehalten wurden, beobachteten die Autoren das Princip, ein einziges Wort als Bezeichnung zu gebrauchen.

Als Anhang zu den Elementen kommen die Radicale — Substanzen, die sie für zerlegbar halten, die aber gewisse Aehnlichkeiten mit den einfachen Körpern zeigen.

Es folgen dann die binären Körper, die aus zwei Elementen bestehenden Substanzen. Hierher gehören zuerst die Säuren. Nach der Lavoisier'schen Theorie enthalten dieselben alle Sauerstoff; ihre Namen werden aus zwei Worten gebildet, wovon der erste ihnen allen gemeinsam ist und ihre saure Natur anzeigt (*acide*). Diesem folgt dann ein aus dem darin vorkommenden Elemente oder Radical gebildeter Speciesname. So entstehen *acides sulfurique*, *carbonique phosphoriqe*, *azotique* etc. Zwei Säuren mit demselben Elemente oder Radical werden

---

[1]) Méthode de Nomenclature chimique, Paris 1787, 67.

durch die Endung des Speciesnamens unterschieden. Bei den an Sauerstoff ärmeren Körpern wird diese in *eux* umgewandelt, wodurch z. B. *acides sulfureux*, *azoteux* etc. gebildet wird [2]). Der Salzsäure wird der Name *acide muriatique* beigelegt; auch in ihr wird Sauerstoff vorausgesetzt, der noch in reicherem Maasse in dem Chlor — der *acide muriatique oxygené* — vorhanden sein soll [3]).

In ganz ähnlicher Weise werden die Namen der 2. Gruppe binärer Körper, der basischen Sauerstoffverbindungen, gebildet; für dieselben wird die allgemeine Bezeichnung *Oxydes* eingeführt und an dieses Wort der Speciesname im Genitiv angehängt, z. B. *oxyde de zinc*, *oxyde de plomb* etc.

Die übrigen binären Verbindungen werden in Schwefel-, Phosphor-, Kohlenstoffverbindungen etc. unterschieden, sie erhalten die Classennamen: *sulfures*, *phosphures*, *carbures* etc.

Die Verbindungen der Metalle unter einander werden *alliages* genannt, wobei jedoch für die Quecksilbermetallverbindungen der Ausdruck *amalgames* beibehalten wird.

Von ternären Verbindungen sind nur die Salze zu erwähnen. Sie bekommen ihren Classennamen von der Säure, welche sie enthalten, und heissen danach: *sulfates*, *nitrates*, *phosphates*. Die Endung *ate* verwandelt sich in *ite* bei Salzen, in denen statt der sauerstoffreicheren Säure die sauerstoffärmere vorkommt. Der Name der Base wird angehängt, z. B. *sulfate de zinc*, *de baryte* etc. Reagirt das Salz sauer, so wird das Wort *acidule* gebraucht; die basischen Salze dagegen nennen sie *sursaturé de base* [4]). Doppelsalze kannte man damals verhältnissmässig wenig. Die für dieselben eingeführte Bezeichnung war nicht sehr bequem, z. B. der Brechweinstein wurde „*tartrite de potasse tenant d'antimoine*“ genannt [5]).

Dieser oberflächliche Ueberblick möge Ihnen genügen. Bekanntlich hat Berzelius diese Anfänge einer rationellen Nomenclatur bedeutend ausgedehnt, und ich werde bei Betrach-

---

[2]) l. c. p. 85. — [3]) ibid. p. 87. — [4]) ibid p. 93 u. 97. — [5]) ibid. p. 52; p. 235 wird es „tartrite de potasse antimoiné“ genannt.

tung jener Zeit einige seiner Verbesserungen und Erweiterungen erwähnen.

Wenn Sie die heutige Wissenschaft mit dem vergleichen, was ich in der letzten Vorlesung von Lavoisier's Ansichten angeführt habe, so können Sie selbst ermessen, wie viel von denselben beibehalten wurde. In mehreren Punkten aber bedurften Lavoisier's Theorien der Modification, in anderen dagegen wurden seine Ideen angegriffen ohne Erfolg, da man wieder zu der älteren Ansicht zurückgekehrt ist. So ist Lavoisier's Säurentheorie heute von den meisten Chemikern verlassen; doch fällt die Aufstellung der neueren Ansichten erst lange nach seinem Tode; ich verweise Sie daher in dieser Beziehung auf eine spätere Vorlesung. Hier haben wir uns mit einem anderen Angriff gegen Lavoisier zu beschäftigen, der freilich schliesslich zu seinen Gunsten entschieden wurde, welcher jedoch insofern von Wichtigkeit ist, als erst dadurch eine strenge Scheidung zwischen Gemengen und Verbindungen zu Stande kam.

Es handelte sich darum, zu entscheiden, ob chemische Verbindungen in allen Verhältnissen möglich sind, oder ob die Körper sich nur in gewissen feststehenden Proportionen verbinden können. Die letztere Ansicht wurde von Lavoisier angenommen, wie dies aus vielen seiner Arbeiten hervorgeht, sie scheint zu seinen Lebzeiten als selbstverständlich von allen Chemikern vorausgesetzt worden zu sein, ohne dass sie allgemein bewiesen war. — Erst im Jahre 1803 erschien ein Werk, das sowohl durch seinen Inhalt, als durch die Form, in die derselbe gekleidet war, das grösste Aufsehen in der wissenschaftlichen Welt machte, und in welchem unter Anderem auch die Constanz der chemischen Proportionen auf theoretische Speculationen und experimentelle Untersuchungen hin geläugnet wurde.

Das Werk, von dem ich rede, ist die Statique chimique von Berthollet und, wenn ich Ihnen den Werth des Angriffs, der hierin ausgesprochen lag, begreiflich machen soll, muss ich wenigstens eine oberflächliche Schilderung der äusserst interessanten allgemeinen theoretischen Ideen Berthollet's geben.

Ich entnehme dieselben dem eben angeführten Werke und einigen zerstreuten Aufsätzen dieses Forschers über denselben Gegenstand [6]).

Berthollet's Buch wird hauptsächlich deshalb seine Bedeutung für die Chemie stets behalten, weil die Grundlehren, denen er alle chemischen Reactionen unterordnet, die Principien der Mechanik und Physik sind, also nothwendig auch für die Chemie Geltung haben müssen. Wenn auch viele Folgerungen Berthollet's mit der Erfahrung nicht übereinstimmen und längst widerlegt wurden, so thut dies der Basis seiner Anschauungen keinen Eintrag.

Im Ganzen richtet sich das Werk hauptsächlich gegen die falsche Ansicht, die man sich von der Verwandtschaft, der Affinität, der Körper machte, und gegen den Missbrauch, den man damals mit den sogenannten Verwandtschaftstabellen trieb. Dies waren Tafeln, welche die Verwandtschaft der Körper ihrer Stärke nach ausdrücken sollten. Es waren solche von sehr vielen Chemikern aufgestellt worden. Die erste rührt von Geoffroy her [7]) und stammt aus dem Jahre 1718. Sie bestand aus verschiedenen Tabellen, in denen die Körper gegenüber einem bestimmten so geordnet waren, dass stets der vorhergehende die Verbindung des folgenden mit jenem zersetzte. So lautete z. B. seine Tabelle für Säuren im Allgemeinen: fixes Alkali, flüchtiges Alkali, Erden, Metalle. Die Aufstellung solcher Tafeln war eine Hauptbeschäftigung der Chemiker in der Mitte des 18. Jahrhunderts. Sie verbanden damit die unrichtige Ansicht, dass die Verwandtschaft eines Körpers einem anderen gegenüber unveränderlich sei; erst nach und nach überzeugte man sich von diesem Irrthum. Beaumé macht im Jahre 1773 darauf aufmerksam, dass die Verwandtschaften bei gewöhnlicher und bei sehr hoher Temperatur (auf nassem und trocknem Wege) verschieden seien und dass man daher zwei Tafeln für jede Substanz nöthig habe,

---

[6]) Annales de Chimie XXXVI, 302; XXXVII, 151 und 221; XXXIX, 1 und 113. — [7]) Kopp, Gesch. d. Chem. II, 296.

welche ihr Verhalten allen anderen gegenüber unter diesen zwei verschiedenen Bedingungen ausdrücke [8]). Dieser Aufgabe unterzieht sich Bergmann [9]), und es ist wirklich bewundernswerth, welch' ungeheuere Mühe er sich zur Lösung derselben gegeben hat. Für jede Substanz stellt er zwei Tabellen auf, in denen er das Verhalten derselben je 58 anderen gegenüberstellt, welche auch wieder so geordnet waren, dass die vorhergehende die Verbindung der folgenden mit der betreffenden Substanz zersetzte. Aus diesen Tafeln konnte man also scheinbar das Resultat aller Reaktionen vorhersehen; dieselben standen daher in sehr grossem Ansehen. Wurde ein neuer Körper entdeckt, so ward sogleich für ihn eine solche Verwandtschaftstabelle konstruirt, welchem Gebrauch auch Lavoisier gelegentlich seiner Untersuchung über Sauerstoff huldigt, obgleich er hierbei darauf aufmerksam macht, dass man eigentlich für jeden Temperaturgrad einer solchen Tabelle bedürfe [10]).

Berthollet aber zeigt erst den Irrthum, dem man sich bei Aufstellung dieser Tabellen hingegeben hatte. Er zerstört ihre Bedeutung durch die Aufstellung des Grundsatzes, dass die Wirkung einer Substanz von ihrer Masse abhängig sei.

Die Gesetze, unter denen sich chemische Verbindungen bilden, erläutert Berthollet namentlich an den Salzen. Er nimmt an, dass mit der Neutralisation einer gewissen Menge Basis (oder Säure) stets derselbe chemische Effect verbunden ist. Diesen stellt er als das Product aus der Affinität A und der Sättigungscapacität S (die zur Neutralisation der Gewichtseinheit Alkali nöthige Säuremenge) dar; es wird dann:

$$AS = Const$$

$$A = \frac{Const}{S}$$

d. h. es werden die Affinitäten zweier Säuren ihren Sättigungscapacitäten umgekehrt proportional [11]), das Gegentheil von dem, was Bergmann für richtig gehalten hatte [12]).

---

[8]) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 299. — [9]) ibid. II, 301. — [10]) Lavoisier, Oeuvres II, 546. — [11]) Berthollet, stat. chim. I, 71. — [12]) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 314.

Ganz allgemein übt aber nach Berthollet die von einer Substanz vorhandene Menge Q einen Einfluss auf die chemische Wirkung aus. Dieselbe ist nach ihm proportional dem Product aus dieser Menge Q in die Affinität der Substanz, welches Product er chemische Masse nennt[13]). Bei Säuren lässt sich die chemische Masse auch dem Verhältnisse aus der Sättigungscapacität S in die vorhandene Menge Q proportional setzen, was Berthollet gleichfalls anführt[14]).

Es hängen aber die durch Affinität hervorgebrachten Effecte nicht ausschliesslich von der chemischen Masse ab, sie werden ausserdem durch den Condensationszustand des betreffenden Körpers verändert, sind also den physikalischen Bedingungen des Versuchs (Druck, Temperatur etc.) unterworfen. Was diesen Condensationszustand der Materie betrifft, so ist derselbe nach Berthollet eine Folge von zwei entgegengesetzten Kräften, von der Cohäsion und der Elasticität. Das Vorherrschen der ersteren bedingt den festen, das der letzteren den gasförmigen Zustand; in den Flüssigkeiten ist ein Gleichgewicht beider vorhanden. — Hätten alle Säuren gleichen Condensationszustand, so würde diejenige als die stärkste zu bezeichnen sein, von welcher die kleinste Menge nöthig ist, um ein gegebenes Gewicht Basis zu sättigen, also wie wir heute sagen würden, welche das kleinste Aequivalent hat.

Berthollet wendet diese Grundsätze namentlich auf die einfache und doppelte Zersetzung an. Nach ihm findet, wenn wir einem gelösten Salze eine Säure zufügen, eine Theilung der Basis in beide Säuren je nach ihrer Affinität, je nach ihrer *masse chimique* statt[15]). In Lösung sind also beide Salze und beide Säuren; doch gilt dies nur, wenn die Salze ungefähr gleiche Löslichkeit haben, es entsteht dann ein Gleichgewicht, welches nicht nur von der Stärke der Säuren, sondern namentlich auch von deren vorhandenen Quantitäten abhängig ist. Er macht noch darauf aufmerksam, dass man sich von

---

13) Berthollet, statique chim. I, 72. — 14) ibid. I, 16. — 15) Berthollet, stat. chim. p. 75.

der Richtigkeit dieser Ansicht nicht durch Abdampfen und Auskrystallisirenlassen überzeugen könne, weil, sobald die Wassermenge nicht mehr zur vollständigen Lösung hinreiche, die eintretenden Erscheinungen hauptsächlich von der Cohäsion und Krystallisationskraft, von der verschiedenen Löslichkeit der Substanzen abhänge [16]).

So entsteht nach dem Vermischen von salpetersaurem Kali und Schwefelsäure beim Auskrystallisiren nur schwefelsaures Kali, welches das schwerer lösliche Salz ist, während sich nach Berthollet in Lösung salpetersaures und schwefelsaures Kali befinden.

Ist ein Salz viel löslicher als das andere, so entsteht vorzugsweise das letztere, und ist dasselbe ganz unlöslich, so tritt keine Theilung, sondern vollständige Zersetzung ein. So erklärt Berthollet z. B. die vollständige Fällung des salpetersauren Baryts durch Schwefelsäure. In Folge der Unlöslichkeit des Salzes entzieht es sich der Reaction, es tritt eine fortwährende Theilung ein und zwar so lange, bis der gesammte schwefelsaure Baryt niedergeschlagen ist [17]).

Aehnliches findet bei flüchtigen Säuren oder Basen statt; auch hier tritt eine Theilung im Verhältnisse der *masse chimique* ein, da aber der eine Theil, z. B. die Kohlensäure, entweicht, so geht die Zersetzung zu Ende [18]).

Indess nur bei überwiegendem Vorherrschen der Cohäsion (Unlöslichkeit) oder Elasticität (Flüchtigkeit) werden vollständige Scheidungen beobachtet. Viel häufiger ist der Fall der theilweisen Umsetzung. So kann man nach Berthollet Kalksalze durch Oxalsäure nicht vollständig ausfällen [19]).

Aehnlich sind seine Ansichten bei der doppelten Zersetzung. Hier bilden sich im Allgemeinen vier Salze, und nur dann bleibt die Bildung auf zwei beschränkt, wenn die Cohäsion oder Löslichkeit vollständig verschieden ist.

Dies bildet die Erklärung für die sogenannten umkehr-

---

[16]) Berthollet, statique chim. p. 82. — [17]) Berthollet, stat. chim I, 78. — [18]) Ann. de Chimie XXXVI, 314. — [19]) Berthollet, stat. chim. I, 79.

baren Reactionen. Hierher gehören in erster Linie die verschiedenen Krystallisationen, die man aus demselben Salzgemisch bei verschiedenen Temperaturen erhalten kann, wenn diese Salze eine mit der Temperatur sehr ungleich sich ändernde Löslichkeit besitzen. Berthollet führt mehrere hierher gehörige Beispiele an [20]), von denen ich eines erwähnen will. Enthält eine Lösung Natron, Magnesia, Schwefelsäure und Salzsäure, so krystallisirt daraus bei sehr niedriger Temperatur, bei 0°, Glaubersalz aus, während man durch Abdampfen Chlornatrium erhält. Es muss sich also bei 0° schwefelsaure Magnesia und Chlornatrium zu schwefelsaurem Natron und Chlormagnesium umsetzen, während bei höheren Temperaturen das Umgekehrte stattfindet.

Auf diese Weise kann Berthollet auch die Erscheinungen erklären, welche nach Bergmann's Ansichten durch die Verwandtschaften auf „feuchtem und trocknem Wege" beherrscht werden. Es werden z. B. die gelösten kieselsauren Salze durch fast alle Säuren zersetzt, während umgekehrt beim Glühen die Kieselsäure die meisten Säuren aus ihren Salzen austreibt.

Berthollet geht aber noch weiter: die Cohäsion bedingt nicht nur die Art der sich bildenden Verbindung, sondern sie bestimmt auch die Verhältnisse, in welchen eine Vereinigung zu Stande kommt. Für ihn ist der Begriff: chemische Verbindung nicht mit dem der Constanz der Verhältnisse, wie sie vor Berthollet angenommen worden war, verknüpft. Im Gegentheil existiren für ihn chemische Verbindungen mit allen möglichen, stetig wachsenden Verhältnissen [21]) und nur besondere Gründe, wie z. B. bedeutende Verdichtung bei der Verbindung, d. h. Aenderung in der Cohäsion der Bestandtheile, bedingt constante Proportionen. So verbindet sich Wasserstoff und Sauerstoff nur deshalb in einem bestimmten Verhältnisse, weil das Verbrennungsproduct, Wasser, flüssig ist und die entstehende Contraction ein zu grosses Hinderniss bildet für das Zu-

[20]) Berthollet, stat. chim. I, 100 u. 130. — [21]) ibid. I, 373.

standekommen anderer Verbindungen[22]). Findet aber bei der Verbindung keine oder nur eine geringe Cohäsionsänderung statt, so bilden sich Verbindungen von variablen Verhältnissen. Als Beispiele dafür giebt er die Metalllegirungen, die Gläser und die Lösungen an. Er sagt, dass hier die Grenzen nur durch die gegenseitigen Saturationsmengen bestimmt sind, dass aber zwischen diesen die mannigfachsten Verhältnisse vorkommen[23]).

Wie Sie sehen, rechnet Berthollet die Lösungen und Legirungen zu den Verbindungen, und jetzt werden Sie begreifen, wie er unter diesen solche mit variablen Verhältnissen unterscheiden konnte. Weit bemerkenswerther ist es aber, dass Berthollet auch bei Oxyden veränderliche Proportionen voraussetzt. In einem seiner Aufsätze über die Gesetze der Verwandtschaft[24]), wo er von Metallfällungen spricht, nimmt er seinen Principien gemäss an, dass sich die beiden Metalle in den Sauerstoff theilen; es entstehen nach ihm Oxyde von verschiedenem Sauerstoffgehalt. Noch klarer entwickelt er später seine Ansicht über diesen Punkt[25]); er sagt: „Ich will jetzt nachweisen, dass die Sauerstoffmengen der Oxyde von denselben Bedingungen abhängen, wie die Mengenverhältnisse bei anderen Verbindungen; dass diese Proportionen von der Grenze, wo eine Verbindung möglich wird, bis zu der entgegengesetzten, bei welcher der letzte Grad erreicht ist, variiren." Die Grenzen selbst sind nach ihm durch die Cohäsionsverhältnisse bedingt. — Ebenso glaubt er auch an Salze mit variablem Basisgehalte. Wird aus einem Salze, dessen Basis unlöslich ist, diese durch ein Alkali niedergeschlagen, so soll in Verbindung mit der Basis eine gewisse Menge Säure niederfallen, welche Menge er für veränderlich hält[26]). Kurz, nach Berthollet sind Verbindungen mit constanten Verhältnissen Ausnahmen: in der Regel sind die Mengen, in welchen sich die Substanzen verbinden, abhängig von den Bedingungen des Versuchs.

---

22) Berthollet, stat. chim. I, 367. — 23) ibid. I, 374. — 24) Ann. de Chimie XXXVII, 221. — 25) Berthollet, stat. chim. II, 370. — 26) ibid. I, 87.

Fassen wir Berthollet's Ansichten nochmals zusammen, so können wir sagen, dass ihm die Verwandtschaft als eine mit der Gravitation identische Kraft erschien [27]), deren Erscheinungen nur deshalb mannigfaltiger sind, weil sie die Molecüle selbst in Bewegung setzt und ihre Wirkungen von der Grösse und Form der Theilchen abhängig werden. Indem er diese physikalischen Grundsätze auf die chemischen Reactionen anwendet, kommt er zu dem Begriffe der chemischen Masse, die er als das Product von Affinität und vorhandener Menge definirt. Von der Grösse derselben und von der Cohäsion des Körpers, d. h. von seiner Löslichkeit, von seiner grösseren oder geringeren Flüchtigkeit, hängen die chemischen Wirkungen ab. Dies führt ihn dann weiter zu zwei allgemeinen Folgerungen: 1. Die Verwandtschaftstabellen sind nutzlos, da darin die Affinität als etwas Constantes, von den physikalischen Bedingungen Unabhängiges angenommen wird. 2. Es giebt Verbindungen mit wechselnden, stetig zunehmenden Verhältnissen der Bestandtheile.

Der erste Satz wird allgemein angenommen, und wir sehen bald nach dem Erscheinen der Berthollet'schen „Statique chimique“ die Verwandtschaftstabellen verschwinden. Der zweite dagegen findet lebhaften Widerspruch, namentlich erhebt sich Proust, ein Landsmann Berthollet's, gegen die darin ausgesprochenen Ansichten. So entspinnt sich jener berühmte Streit beider Gelehrten, der sich sowohl durch den Geist, den die Gegner entfalten, als auch durch die elegante Höflichkeit, die von beiden Seiten beobachtet wird, auszeichnet.

Berthollet stand damals in einem sehr grossen Ansehen bei der wissenschaftlichen Welt. Mit Recht bewunderte man seinen Scharfsinn, den er gerade bei der Ausarbeitung seines Buches in hohem Maasse bewiesen hatte. So ist denn begreiflich, dass es keine geringe Aufgabe war, Ansichten, die er mit grosser Sicherheit ausgesprochen und durch Versuche zu beweisen gesucht hatte, anzugreifen. Uebrigens will ich schon

---

[27]) Berthollet, stat. chim. I, 1.

hier bemerken, dass gerade der experimentelle Theil der „Statique chimique" Vieles zu wünschen übrig lässt. Wenn Berthollet behauptet, dass sich bei der Verkalkung, bei der Oxydation der Metalle, Sauerstoffverbindungen in sehr veränderlichen Verhältnissen bilden, so liegt dies daran, dass er das Rohproduct direct analysirte und sich nicht zuerst zu überzeugen suchte, dass er es mit keinem Gemenge zu thun habe, was meist der Fall war. Bedenkt man ausserdem die niedrige Stufe, auf welcher damals die quantitative Analyse stand, so begreift man erst, wie Berthollet zu diesen irrigen Resultaten gekommen ist.

Proust dagegen verfuhr sehr vorsichtig; er suchte, ehe er eine Analyse ausführte, Kriterien für die Reinheit seines Körpers und verwandte auf die Bestimmung der Bestandtheile die grösste Sorgfalt. So gelang es ihm, die Hydrate der Oxyde zu finden, die bisher ganz übersehen [28]) und als Oxyde mit besonderem Sauerstoffgehalte betrachtet worden waren. Proust verdanken wir Untersuchungen über die meisten Metalle, die er gewöhnlich unter dem Titel „Faits pour servir à l'histoire" etc. veröffentlichte [29]). Er hat ausserdem ausführliche Abhandlungen über die Schwefel- und Sauerstoffverbindungen geschrieben [30]), in welchen er nachweist, dass viele Metalle nur ein einziges Oxyd geben, manche aber zwei, und dass in den Fällen, wo drei Oxyde vorkommen, das intermediäre als Verbindung der beiden anderen angesehen werden kann [31]). Ebenso sucht er das Irrthümliche von Berthollet's Ansicht über die Existenz von Schwefelverbindungen mit variablem Schwefelgehalt nachzuweisen. — Bei allen diesen Arbeiten betont er den Unterschied zwischen Gemengen und Verbindungen. „Die letzteren", sagt er, „sind charakterisirt durch ganz bestimmte Proportionen, welche sowohl für in der Natur vorkommende, als im Laboratorium erhaltene Verbindungen gelten. Dieses *pondus*

---

[28]) Ann de Chim. XXXII, 41; Journ. de Phys. LIX, 347. — [29]) Journ. de Phys. LI, 173; LII, 409; LV, 325, 457; Ann. de Chim. XXXII, 26; XXXVIII, 146; LX, 260 etc. — [30]) Journ. de Phys. LIX, 321; Schwefelverb. ibid. LIII, 89; LIV, 89; LIX, 265. — [31]) ibid. LIX, 260.

naturae ist eben so wenig der Willkür der Chemiker anheimgegeben, wie das Verwandtschaftsgesetz, welches alle Verbindungen beherrscht [32]).“

Aber auch Berthollet erwiedert durch Thatsachen, er untersucht die kohlensauren Salze der Alkalien [33]) und findet, dass, wenn man die Basis mittelst Kohlensäure unter Druck sättigt, Krystalle erhalten werden, deren Zusammensetzung verschieden von den früher bekannten kohlensauren Salzen ist. Er zeigt, dass dieselben durch Lösen und Erwärmen Kohlensäure abgeben und Salze von wieder anderer Zusammensetzung liefern. Er bestreitet die von Proust behauptete Thatsache [34]), dass durch Einleiten einer Spur Kohlensäure in eine alkalische Lösung nur wenige Molecüle gesättigt würden, während die anderen unverbunden blieben. Nach Berthollet entwickelt eine solche Lösung auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure kohlensaures Gas und enthält demnach ein „*souscarbonate*“ [35]), d. h. nach ihm theilt sich die vorhandene Spur Kohlensäure in die ganze Menge der Basis.

Durch Proust's Entgegnungen und vortreffliche Arbeiten vorsichtig gemacht, nimmt Berthollet jetzt nicht mehr alle möglichen Verhältnisse zwischen Sauerstoff und Metallen als wirklich vorkommend an, er beschränkt sich auf einige wenige, doch behauptet er bei seiner Untersuchung der Bleioxyde vier verschiedene Oxydationsstufen isolirt zu haben, die beim Erhitzen des Metalls in Luft entstehen sollen [36]). Immerhin war er hierdurch Proust um einen Schritt näher gerückt. Doch ist der Kampf darum nicht beendet. Noch immer will Berthollet den Unterschied zwischen Gemengen und Verbindungen, wie er von Proust hervorgehoben worden war, nicht anerkennen. Er verlangt für beide Begriffe scharfe Definitionen [37]).

Diese kann nun freilich Proust nicht geben, doch zeigt er, wie sich in speciellen Fällen Gemenge von Verbindungen trennen lassen und schon dadurch gelingt es ihm, sehr viele

---

[32]) Ann. de Chim. XXXII, 31. — [33]) Journ. de Phys. LXIV, 168. — [34]) ibid. LIX, 329. — [35]) ibid. LXIV, 181. — [36]) ibid. LXI, 352. — [37]) ibid. LX, 347.

der Berthollet'schen Angaben zu widerlegen. Ich kann dies natürlich nicht in allen Details verfolgen und will nur noch an einem Beispiele die Methode der Proust'schen Beweisführung zeigen. Berthollet hatte früher behauptet, dass man durch Behandlung von Quecksilber mit Salpetersäure eine ganze Reihe von Oxyden erhalte, deren Sauerstoffgehalt von einem gewissen Minimum an stetig zunehme [38]). Er hatte ferner beobachtet, dass dieselben durch Behandlung mit Salzsäure in zwei Chlorüre übergehen und angenommen, es sei die Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs, welche „die Oxyde veranlasse, sich von der Stufenleiter, auf der sie stehen, an die beiden Endstationen zu begeben“ [39]). Proust glaubt, dass man durch diese Voraussetzung den Oxyden zu viel Intelligenz zutraue. Er zeigt, dass auch auf trocknem Wege nur zwei Chlorüre entstehen, welche den zwei einzigen Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers entsprechen, in welche sich die Berthollet'schen Gemenge trennen lassen.

So dauert denn dieser Streit, der im Jahre 1801 begonnen hat, fort bis 1807; das Interesse, welches die wissenschaftliche Welt anfangs den beiden Gegnern gewidmet hatte, nimmt um diese Zeit bedeutend ab. Berthollet's Autorität hatte es vermocht, dass durch seinen Angriff ein Grundsatz, der früher *a priori* für richtig gehalten wurde, den Augen Vieler zweifelhaft erschien. Allein die Arbeiten Proust's einerseits, die von Klaproth und Vauquelin andererseits, hatten das Vertrauen darauf wieder hergestellt. Berthollet's Entgegnungen fingen an, ihre Wirkungen zu verlieren. Er musste die Existenz von Verbindungen mit constanten Verhältnissen, die er ja niemals vollständig geläugnet hatte, auf immer weiteren Gebieten zugeben. Er hält zwar noch im Jahre 1809 Verbindungen mit veränderlichen Proportionen für möglich [40]), allein er steht mit seiner Ansicht vereinzelt. Zu Vieles ist in die gegnerische Wagschale gefallen: Richter's Untersuchungen aus den Jah-

---

[38]) Ann. d. Chim. XXXIX, 119. — [39]) Proust, Journ. de Phys. LIX, 335. — [40]) Mém. d'Arcueil II, 440.

ren 1791 bis 1800 waren endlich bekannt geworden, Gay-Lussac's classische Arbeiten über die Volumverhältnisse, in welchen sich die Gase verbinden, waren beendet, Berzelius hatte seine ersten wichtigen Abhandlungen veröffentlicht und Dalton hatte bereits seine atomistische Theorie aufgestellt, die mit Berthollet's Ansicht unvereinbar war und schon anfing, die Basis der Betrachtungen zu werden. So endet denn der Streit scheinbar mit einer vollständigen Niederlage Berthollet's.

Ich habe diesen Gegenstand ausführlich behandelt, weil ich ihn für einen sehr wichtigen halte. Wir haben es hier mit einem allgemeinen Satze zu thun, der eine der Grundlagen unserer theoretischen Anschauungen bildet. Derselbe bedingt den Unterschied zwischen Gemengen und Verbindungen. Nur für die letzteren gelten unsere chemischen Gesetze, die Gemenge sind denselben nicht unterworfen. Im speciellen Falle ist es daher sehr wichtig zu wissen, mit welcher Classe von Körpern man es zu thun hat. Welches sind nun unsere Kriterien?

Sie können in den Lehrbüchern finden, dass Verbindungen einen homogenen Charakter besitzen, während sich die Gemenge sehr oft schon mechanisch in ihre Bestandtheile zerlegen lassen. Dort wird weiter angeführt, dass in den Verbindungen die Eigenschaften der Bestandtheile verloren gegangen, während sie in den Gemengen gleichzeitig vorhanden sind. Schliesslich wird dann die Constanz der Proportionen als Merkmal angegeben, und darauf wollte ich Sie noch aufmerksam machen. Es giebt nämlich Fälle, in denen sich Gemenge ihrem ganzen Verhalten nach nicht mehr von Verbindungen unterscheiden lassen. Wir benutzen dann zur Lösung der Frage die Analyse. Wir stellen den Körper auf verschiedene Weise dar und sehen zu, ob ihm stets dieselbe Zusammensetzung entspricht. Wir haben also den von Berthollet und Proust discutirten Satz umgedreht. Ersterer hielt Verbindungen mit variablen Proportionen für möglich, während Proust annahm, dass sich die Körper nur in wenigen

bestimmten Verhältnissen verbinden. Wir nennen eine Substanz eine Verbindung, wenn sie ihre Bestandtheile in unveränderlicher Weise enthält.

Ich weiss nicht, ob Sie den Unterschied beider Auffassungen verstehen; man muss selbst in den Fall gekommen sein, eine Entscheidung zu geben, ob Gemenge oder Verbindung vorliegt, um die Bedeutung der Frage zu würdigen. Noch immer fehlt uns eine allgemeine, für jeden Fall ausreichende Definition, wie sie Berthollet wiederholt von Proust verlangt hatte. Freilich haben wir gewisse Kriterien für chemische Verbindungen, z. B. Krystallisationsfähigkeit und unveränderlicher Schmelzpunkt bei festen Körpern, constanter Siedepunkt bei flüssigen. Doch reichen diese oft nicht aus. Ich brauche Sie nur an die Erscheinungen des Isomorphismus zu erinnern, und Sie werden mir zugeben müssen, dass auch Gemenge krystallisiren können. Ich erwähne die Lösungen von Salzsäure, Jodwasserstoff etc. in Wasser, von denen Roscoe nachgewiesen hat, dass es nur Gemenge (Lösungen) sind, und Sie werden mir zugeben, dass diese auch einen constanten Siedepunkt besitzen können. Kurz, jene Entscheidung ist eine der schwierigsten und wichtigsten Aufgaben. Freilich wird sie oft nicht genügend berücksichtigt. Studiren Sie die chemischen Abhandlungen, so werden Sie häufig Gelegenheit haben, sich zu überzeugen, wie gerade durch diese Vernachlässigung Irrthümer entstanden sind. Wie oft sind schon für Substanzen Formeln aufgestellt und an ihre Existenz theoretische Folgerungen geknüpft worden, ehe der Charakter als Verbindung endgültig entschieden war. Sie vor einer solchen Verirrung zu bewahren, war der Zweck dieser Worte, und Sie werden mir daher verzeihen, wenn ich für wenige Minuten mein eigentliches Thema verlassen hatte.

Vierte Vorlesung.

Richter's Untersuchungen. — Dalton's atomistische Theorie. — Gay-Lussac's Volumgesetz. — Avogadro's Hypothese. — Wollaston's Aequivalente.

Ich will versuchen, Ihnen heute die Entwicklung der atomistischen Theorie, so weit dieselbe wissenschaftliches Interesse hat und bis zum ersten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts ausgebildet wurde, darzulegen. Es kann dabei nicht meine Absicht sein, Sie in die Hypothesen der griechischen und römischen Philosophen über die Constitution der Materie einzuweihen. Dass Leukipp und Demokrit diese aus kleinsten Theilchen zusammengesetzt sich dachten, dass später Lucretius diese Ansichten ausführlich darlegte, beweist uns nur, was wir längst wussten, dass unter den Griechen und Römern Männer waren, die sich in jeder Beziehung mit unseren Denkern messen konnten. Die Methode, welche diese Philosophen benutzten, war eine deductive; sie gingen von allgemeinen Principien aus, deren Folgerungen freilich nicht immer mit der Erfahrung übereinstimmten. Uebrigens war diese selbst eine verhältnissmässig geringe, besonders da man damals das Experiment, die Beobachtung unter gegebenen Bedingungen, so gut wie nicht kannte. Man kann deshalb auch Demokrit nicht über Kant stellen, der von der entgegengesetzten Ansicht, von der dynamischen Hypothese ausgehend, die Weltordnung in vielleicht ebenso logischer Weise construirte. Vergebens war der Aufwand an Geist und Scharfsinn, welche wir bei den Vertretern der verschiedenen Richtungen finden; es fehlte das

Material an Beobachtungen, durch das solche Fragen erst gelöst werden können.

Die wissenschaftliche Entwicklung der atomistischen Theorie beruht eben in der Auffindung einer Reihe von Thatsachen welche durch dieselbe in Zusammenhang gebracht wurden und eine einfache Erklärung fanden. Es muss meine Aufgabe sein, Ihnen diese Versuche mitzutheilen, Ihnen diejenigen chemischen Arbeiten vorzuführen, welche die Annahme der atomistischen Theorie nothwendig gemacht haben, und durch sie zum Abschluss gekommen sind.

Schon in der letzten Vorlesung habe ich mich mit einer jener Gesetzmässigkeiten, mit den bestimmten Proportionen beschäftigt. Diese allein hat jedoch nicht hingereicht zu jener theoretischen Vorstellung; es bedurfte dazu noch eines anderen Gesetzes, das der multiplen Proportionen. Dieses wurde im Jahre 1804 von Dalton aufgestellt, also noch vor Beendigung des Streites über die constanten Gewichtsverhältnisse, in denen sich die Körper verbinden. Absichtlich habe ich gegen die chronologische Ordnung verstossen, um eine logische Aneinanderreihung der Thatsachen zu erzielen. Das Gesetz der multiplen Proportionen hat keinen Sinn, so lange das der constanten nicht erwiesen ist. Es kann nur mit dem anderen bestehen und schliesst jenes in sich. Sie können sich wundern, dass es ausgesprochen wurde zu einer Zeit, in der man noch an der Richtigkeit der constanten Proportionen zweifelte. Die Erklärung liegt vielleicht darin, dass Berthollet und Proust in Frankreich lebten, während Dalton seine Entdeckung in England machte, dass er mit der Veröffentlichung seiner Untersuchungen bis zum Jahre 1808 zurückgehalten hat, und dass die wissenschaftliche Welt vorher nur durch Thomson's Lehrbuch der Chemie, in welchem Dalton's Arbeit erwähnt ist, eine kurze Mittheilung über die Resultate seiner Versuche erhielt. Freilich hat Dalton's Theorie, die sich sehr bald Anklang verschaffte, einen entscheidenden Einfluss auf die Ansichten der Chemiker jener Zeit in Bezug auf die constanten Proportionen ausgeübt, und es ist theilweise den Arbeiten

Richter's, Dalton's und Wollaston's zuzuschreiben, dass Berthollet, wenn auch nicht gerade seine früheren Behauptungen zurückgenommen, doch nicht weiter versucht hat, sie zur Geltung zu bringen.

Es mag sein, dass Dalton, wie dies sein Biograph Smith[1]) behauptet, keine oder nur sehr unvollkommene Kenntniss hatte von den Arbeiten Richter's, welche sonst wesentlich zur Aufstellung der atomistischen Hypothese hätten beitragen können; er mag ganz selbstständig zu den Ideen gekommen sein, welche auf die spätere Entwicklung der Chemie den grössten Einfluss ausübten; wir müssen hier aber alle Thatsachen berücksichtigen, welche für jene Richtung werthvoll sind, und dürfen die Vorgänger Dalton's nicht vernachlässigen. Ungefähr gleichzeitig mit dem Begriff Atom hat sich nämlich der Begriff Aequivalent ausgebildet; die Erkenntniss des letzteren hat dazu beigetragen, der atomistischen Theorie Eingang und allgemeinen Anklang zu verschaffen, und es ist deshalb meiner Ansicht nach gerathen, beide Begriffe, wie sie chronologisch neben einander entstanden sind, zu behandeln. Sie werden dabei erkennen, dass das Atom von Dalton unabhängig vom Aequivalent aufgestellt wurde, dass aber namentlich Wollaston versucht hat, das Atom durch das Aequivalent zu ersetzen. Dies führte später zu einer Identificirung beider Begriffe, was von schädlichem Einfluss auf die Wissenschaft war.

Die ersten Versuche, welche zur Aufstellung äquivalenter Mengen hätten leiten können, wurden von Bergmann in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts ausgeführt[2]). Dieser hatte beobachtet, dass neutrale Metalllösungen durch andere Metalle gefällt werden, ohne dass dabei saure Reaction oder Gasentwicklung eintritt. Als Anhänger der Phlogistontheorie erklärt er die Erscheinungen diesen Grundsätzen gemäss ganz richtig. Er nimmt an, dass das gefällte Metall ebenso viel Phlogiston aufgenommen, als das fällende abgegeben hat, und

---

[1]) Memoir of John Dalton and history of the atomic theory p. 214. — [2]) Bergmann, Chemische Werke III, p. 25 etc.

erhält dieser Ansicht zu Folge ein Mittel, die Mengen Phlogiston in verschiedenen Metallen zu bestimmen: die Quantitäten gelösten und gefällten Metalls mussten sich umgekehrt verhalten, wie die in gleichen Gewichten derselben vorausgesetzten Phlogistonmengen.

Lavoisier, der einige Jahre später die Bergmann'schen Versuche wiederholt und ausdehnt[3]), erkennt, dass dieselben nach seiner Theorie die Mengen von Sauerstoff geben müssen, welche sich mit gleichen Gewichten der Metalle verbinden. Da wo Bergmann von einer Phlogistonaufnahme gesprochen hat, braucht Lavoisier nur eine Sauerstoffabgabe anzunehmen und vice versa: das umgekehrte Verhältniss der Mengen niedergeschlagenen Metalls A und gelösten B giebt Lavoisier das Verhältniss der sich mit gleichen Gewichten von A und B verbindenden Sauerstoffmengen, oder anders und klarer ausgedrückt: die Quantitäten gefällten und gelösten Metalls, welche der Versuch direct ergiebt, haben die Eigenschaft, sich mit der gleichen Sauerstoffmenge verbinden zu können. In der letzten Form wurde der Satz weder von Bergmann noch von Lavoisier betont, er hätte sonst wahrscheinlich zum Begriff der Aequivalenz geführt. Dies geschah nicht, auch wurden die Versuche Beider nur wenig berücksichtigt. Nicht viel besser erging es den auf weit mehr Beobachtungen gestützten Untersuchungen von Richter, welche zwischen 1791 und 1802 ausgeführt wurden. Richter war der Erste, der das Neutralitätsgesetz ausgesprochen und aus demselben richtige Folgerungen gezogen hat[4]). Mit Unrecht hat man dies Verdienst früher Wenzel zugeschrieben, der zu ganz entgegengesetzten Resultaten gelangte. Dieser Irrthum, der in viele ältere Lehrbücher übergegangen ist, scheint durch Berzelius veranlasst worden zu sein[5]) und wurde erst kürzlich von Smith[6]) berichtigt[7]).

---

[3]) Lavoisier, Oeuvres II, 528. — [4]) Richter, Ueber die neueren Gegenstände der Chemie. — [5]) Berzelius, Versuch über die Theorie der chem. Prop. und über die chem. Wirkungen der Elektricität. Dresden 1820, p. 2. — [6]) Memoir of John Dalton, p. 160. — [7]) Wenzel hat die Ver-

Richter hat die Beobachtung gemacht, dass beim Vermischen zweier neutraler Salze, selbst wenn doppelte Zersetzung eintritt, die Neutralität erhalten bleibt, woraus er folgert, dass die Mengen a und b zweier Basen, welche durch eine gewisse Quantität c einer Säure neutralisirt, auch durch dieselbe Quantität d einer anderen Säure gesättigt werden, und dass umgekehrt die Gewichte zweier Säuren, welche von einer Basismenge a gesättigt werden, dieselbe Menge b einer anderen Basis zur Neutralisirung bedürfen. Merkwürdig ist die Ausdrucksweise, deren sich Richter bedient. Er sagt [8]):

„Wenn P die Masse eines determinirenden Elementes, wo die Massen seiner determinirten Elemente a, b, c, d, e etc. sind, Q aber die Masse eines andern determinirenden Elementes ist, wo die Massen seiner determinirten Elemente α, β, γ, δ, ε u. s. w. sind, doch so, dass jederzeit a und α, b und β, c und γ, d und δ, e und ε einerlei Elemente bezeichnen und sich die neutralen Massen $P + a$ und $Q + \beta$; $P + b$ und $Q + \gamma$; $P + c$ und $Q + \alpha$ etc. so durch die doppelte Verwandtschaft zerlegen, dass die daraus entstandenen Producte wiederum neutral sind, so haben die Massen a, b, c, d, e u. s. w. eben das quantitative Verhältniss unter einander, als die Massen α, β, γ, δ, ε, oder umgekehrt."

Ich muss bemerken, dass Richter unter determinirendem und determinirtem Elemente die Mengen von Säure und Basis verstand, welche sich gegenseitig neutralisiren. Die Wichtigkeit seines Satzes hat Richter wohl zu würdigen verstanden. Er macht die Bemerkung [9]): „Dieser Lehrsatz ist ein wahrer Probirstein der angestellten, sich auf Neutralitätsverhältnisse beziehenden Versuche; denn wenn die empirisch aufgefundenen Verhältnisse nicht von der Beschaffenheit sind, wie sie das Gesetz der wirklich vorhandenen mit unveränderter Neutralität

---

hältnisse bestimmt, in denen sich Basis und Säure zu Salzen vereinigen. Er fand aber gerade das Entgegengesetzte von dem, was Berzelius ihn sagen lässt. Vergl. Wenzel: Ueber die Verwandtschaft der Körper, Dresden 1782, namentlich 450 u. folg. — [8]) Richter, Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, 1795, II, 66, viertes Stück. — [9]) ibid. II, 69.

begleiteten Zerlegung durch die doppelte Verwandtschaft erfordert, so sind sie ohne weitere Untersuchung zu verwerfen, und es ist alsdann in den angestellten Versuchen ein Irrthum vorgefallen."

Richter hat die Mengen der Basen zusammengestellt[10]), welche durch dasselbe Gewicht Schwefelsäure, Flusssäure etc. neutralisirt werden, und welche er Neutralitäts- oder Massenreihe der Basen nennt; ebenso hat er die Mengen der Säuren[11]), welche durch dieselbe Quantität verschiedener Basen gesättigt werden, bestimmt. Dabei glaubte er Gesetzmässigkeiten zu finden, die sich später als falsch erwiesen haben. Nach ihm sollte nämlich die Massenreihe der Basen eine arithmetische, die der Säuren eine geometrische Reihe bilden. Er wollte also eine Regelmässigkeit, wie man sie bei den Entfernungen der Planeten von der Sonne angenommen hat, auch bei chemischen Verbindungen constatiren und hat vielleicht, um dieses zu erreichen, manche seiner Resultate corrigirt.

Es muss hier noch ein anderes Gebiet von Richter's „stöchiometrischen Untersuchungen" erwähnt werden: seine Arbeiten über die Metallfällungen. Er bestimmt die Mengen der Metalle, wie sie sich gegenseitig aus ihren Lösungen niederschlagen und benutzt die erhaltenen Zahlen zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes der Oxyde. Auch hier lässt seine Ausdrucksweise viel zu wünschen übrig. Er sagt[12]):

„Wenn eine wässerige Auflösung eines metallischen Neutralsalzes durch ein gebrennstofftes metallisches Substrat, d. h. durch ein anderes Metall in metallischer Gestalt so zerlegt wird, dass sich nicht nur das aufgelöst gewesene Metall in vollkommener metallischer Gestalt ausscheidet, sondern auch weder das auflösende saure Auflösungsmittel, noch das damit vergesellschaftete Wasser zerlegt wird, so verhalten sich die Lebensluftstoffmassen, die sich mit gleich grosser Masse der

---

[10]) Richter, Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, II, 70. — [11]) ibid. II, 92; III, 176. — [12]) ibid. III, achtes Stück p. 83.

metallischen Substrate verbinden müssen, um ihre Auflösung in Säuren möglich zu machen, umgekehrt wie die Massen (oder Gewichte) des abscheidenden und abgeschiedenen metallischen Substrats aus dem metallischen Neutralsalze.“ Und an einer anderen Stelle [13]): „Die quantitative Ordnung specifischer Neutralität der Metalle gegen die Vitriolsäure richtet sich keineswegs nach der gewöhnlichen Ordnung, wie ein Metall durch das andere aus der Auflösung in der Säure abgeschieden wird, sie ist vielmehr mit der umgekehrten quantitativen Ordnung der Entbrennstoffung und respectiven Lebensluftstoffung vollkommen analogisch.“

Erwähnt zu werden verdient, dass Richter den Namen Stöchiometrie eingeführt hat, der das Messen, die Bestimmung der Grössenverhältnisse, in denen sich die Körper verbinden, bedeutet.

Fischer's Verdienst ist es gewesen, die Richter'schen Tafeln in eine einzige Tabelle gebracht zu haben. Er drückt sich in dieser Beziehung folgendermaassen aus [14]): „Man darf nur die Verhältnissmengen einer Säure gegen die verschiedenen alkalischen Grundlagen bestimmen; nachher ist es hinlänglich, die Verhältnissmenge einer einzigen Verbindung von jeder andern Säure mit einer alkalischen Grundlage kennen zu lernen, so erfährt man durch eine leichte Rechnung die Verhältnissmengen der Säuren in allen übrigen Verbindungen.“ Man kann wohl sagen, dass Fischer's Tabelle die erste Aequivalententafel war; die Zahlen, welche den verschiedenen Basen beigelegt sind, bedeuten gleichwerthige Mengen, da sie durch dieselbe Quantität Säure neutralisirt werden und ebenso umgekehrt. So war denn gegen das Jahr 1803 der Begriff Aequivalent festgestellt, wenn das Wort auch damals noch nicht gebraucht wurde. Ungefähr in dieselbe Zeit fällt die Entdeckung des Gesetzes der multiplen Proportionen und die Auf-

---

[13]) Richter, Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, III, achtes Stück, p. 127. — [14]) Berthollet, Versuch einer chemischen Statik; deutsche Uebersetzung mit Erläuterungen von Fischer I, 135.

stellung der atomistischen Theorie durch Dalton, welche beide zuerst durch Thomson's Chemie bekannt wurden.

Lassen Sie mich der Prioritätsstreitigkeiten, welche durch diese wichtigen Ansichten und Versuche hervorgerufen wurden, nur mit wenigen Worten gedenken [15]). Die Idee der atomistischen Anschauung ist eine alte, und ich habe schon beim Beginn der heutigen Vorlesung einige griechische Philosophen genannt, welche die Theorie aufgestellt und vertreten haben. Diese Ansichten ziehen sich durch alle Jahrhunderte hindurch, werden bekämpft, finden aber auch stets ihre Vertheidiger. Die Chemiker des 18. Jahrhunderts scheinen ziemlich allgemein diesen Anschauungen gehuldigt zu haben. Ich erinnere Sie an Lavoisier's Ansichten über die Constitution der Materie, welche ich Ihnen ausführlich mitgetheilt habe, an Berthollet, der sehr häufig von Molecülen redet — mit einem Worte, es waren die Ideen des Tages und wurden wohl hauptsächlich deshalb der dynamischen Hypothese vorgezogen, weil die Annahme von discreten, von einander getrennten Massentheilchen eine einfache Erklärung der Volumverminderung durch Abkühlung gab.

Dalton hat übrigens nicht behauptet, dass er diese Anschauungen in die Wissenschaft eingeführt habe. Er bemerkt in dieser Beziehung [16]):

„Die Möglichkeit der Existenz verschiedener Aggregatzustände hat zu der fast allgemein angenommenen Annahme geführt, dass alle Körper aus einer unendlichen Zahl kleiner Theilchen bestehen, die unter einander eine bald stärkere, bald schwächere Anziehungskraft ausüben, welche man Cohäsion nennt. — Diese Atome sind beständig von einer Wärmeatmosphäre umgeben, welche durch ihre Repulsivkraft den Contact der Theilchen verhindert."

Dalton zeigt aber im Verlauf seines höchst interessanten Werkes, auf welche Weise man die relativen Gewichte dieser Theilchen finden könne, und die Möglichkeit der Atom-

---

[15]) S. in dem oben angeführten Werke von Smith. — [16]) Dalton, new system of chemical philosophy I, 141.

gewichtsbestimmung gezeigt zu haben, ist das unsterbliche Verdienst des englischen Chemikers. Higgins hat freilich zu beweisen gesucht, dass er an dieser wichtigen Entdeckung Theil habe [17]), allein wenn man auch zugeben muss, dass Higgins die atomistische Theorie zur Erklärung der chemischen Verbindungen schon im Jahre 1789 benutzt hat [18]), so ist doch seine Ausdrucksweise lange nicht so scharf und bestimmt wie die Dalton's, und er hat auch meines Wissens nicht von Atomgewichten gesprochen.

Dalton kam darauf, die atomistische Hypothese als Grundlage der chemischen Anschauungen zu verwerthen, nachdem er gefunden hatte, dass, wenn sich zwei Körper in mehreren Verhältnissen verbinden, diese stets durch einfache Multiplen mit ganzen Zahlen ausdrückbar sind. Er untersuchte in jener Zeit die Kohlenwasserstoffe, namentlich Grubengas und Aethylen und fand, dass mit derselben Menge Wasserstoff im Aethylen genau doppelt so viel Kohlenstoff verbunden ist, als im Grubengas. Er sah dann zu, ob sich eine solche Regelmässigkeit auch bei anderen Verbindungen wiederfände und benutzte hierzu namentlich die Oxydationsstufen des Stickstoffs, wodurch er eine Bestätigung des Gesetzes erhielt. Dieses lautet: Bilden zwei Körper A und B mehrere Verbindungen und rechnet man die Zusammensetzung derselben stets auf dieselbe Gewichtsmenge des einen A aus, so stehen die damit verbundenen Mengen des Körpers B unter einander in einfachen ganzen Verhältnissen [19]). Für diese Gesetzmässigkeit, welche der Ausdruck der erhaltenen Thatsachen war, suchte sich Dalton eine Erklärung in der atomistischen Theorie.

Nach derselben entstehen die chemischen Verbindungen durch Aneinanderlagerung von Atomen der Elemente, welche selbst keine weitere Zerlegung erleiden können. Dalton sagt

---

[17]) Experiments and observations on the atomic theory by W. Higgins 1814. — [18]) A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories. — [19]) Es scheint, dass Dalton das Gesetz nie in dieser allgemeinen Form ausgesprochen hat. Vergl. Memoirs of John Dalton by W. Henry p. 79 u. folg.

in dieser Beziehung[20]): „Chemische Analyse und Synthese gehen nur bis zur Theilung und Wiedervereinigung der kleinsten Theilchen. Weder Schöpfung noch Zerstörung ist im Bereich chemischer Mittel.“ Dadurch, dass Dalton dem Atom jedes Elementes ein bestimmtes, unveränderliches Gewicht beilegt und die Möglichkeit der Vereinigung mehrerer Atome zugiebt, ist seine Theorie mit dem Versuch in Uebereinstimmung; derselbe wird sogar zur nothwendigen Consequenz. Je nach der Anzahl von Atomen, welche in eine Verbindung eintreten, gehört das entstehende Atom einer anderen Ordnung an:

Die Atome der Elemente sind einfache Atome oder Atome erster Ordnung.

Verbindet sich 1 Atom eines Elementes A mit 1 Atom eines Elementes B, so entsteht 1 Atom zweiter Ordnung.

Verbinden sich 2 Atome eines Elementes A mit 1 Atom eines Elementes B, so entsteht 1 Atom dritter Ordnung.

Verbindet sich 1 Atom eines Elementes A mit 2 Atomen eines Elementes B, so entsteht 1 Atom dritter Ordnung.

Verbindet sich 1 Atom eines Elementes A mit 3 Atomen eines Elementes B, so entsteht 1 Atom vierter Ordnung.

Verbinden sich 3 Atome eines Elementes A mit 1 Atom eines Elementes B, so entsteht 1 Atom vierter Ordnung etc.

Ob sich auch 2 Atome eines Elementes mit 3 eines anderen verbinden können, darüber habe ich keine Angabe gefunden, doch scheint es, als ob Dalton diese Annahme für unzulässig gehalten habe. Verbindungen, die sich am einfachsten in dieser Art betrachten liessen, bestehen für ihn aus zwei zusammengesetzten Atomen; er muss selbstverständlich die Voraussetzung machen, dass auch die Atome höherer Ordnung unter einander Verbindungen eingehen können[21]).

Ich habe oben darauf hingewiesen, dass Dalton's Theorie mit den Thatsachen harmonirte; in welcher Weise er aus den Versuchen die Atomgewichte bestimmte, wollen wir jetzt beleuchten. Dabei kam es zuerst darauf an, die Anzahl der

---

[20]) Dalton, new system etc. I, 212. — [21]) ibid. I, 213.

Atome in einer Verbindung festzustellen. Im Allgemeinen fällt diese nach Dalton mit den einfachst möglichen Multiplen zusammen. Er geht bei dieser Bestimmung von folgenden Grundsätzen aus [22]).

1) Kennt man von zwei Elementen nur eine Verbindung, so ist diese aus einem Atom zweiter Ordnung gebildet.

2) Existiren zwei Verbindungen derselben, so besteht die eine aus einem Atom zweiter, die andere aus einem Atom dritter Ordnung.

3) Kommen drei Verbindungen vor, so müssen in diesen 1 Atom zweiter und 2 Atome dritter Ordnung angenommen werden.

Wie verfährt nun Dalton zur Bestimmung der Atomgewichte, der relativen Schwere der kleinsten Theilchen? Vor Allem muss er hierzu eine Einheit wählen, als welche er den Wasserstoff annimmt, dessen Atomgewicht er gleich 1 setzt und worauf er alle übrigen Atomgewichte bezieht. Zur Feststellung derselben bedient er sich dann des ersten Grundsatzes. Von Wasserstoff mit Sauerstoff und mit Stickstoff war damals nur je eine Verbindung bekannt, das Wasser und das Ammoniak; aus ihren Zusammensetzungen lassen sich deshalb direct die Atomgewichte von Sauerstoff und Stickstoff bestimmen, welche Dalton auf diese Weise zu 7 und 5 findet. Die erhaltenen Zahlen controlirt er durch die Verhältnisse der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen [23]). Er kannte deren vier. Im Stickoxyd findet er auf 5 Theile Stickstoff 7 Theile Sauerstoff; dieses ist also das Atom zweiter Ordnung beider Elemente. In der Salpetersäure sind nach seiner Ansicht auf 5 Theile Stickstoff 14 Theile Sauerstoff, also auf 1 Atom des ersteren Gases zwei des anderen vorhanden; 10 Theile Stickstoff mit 7 Theilen Sauerstoff verbunden sollen im Stickoxydul vorkommen, in welchem er deshalb 2 Atome Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff voraussetzt. Die salpetrige Säure aber soll

---

22) Dalton, new system etc. I, 214. — 23) Dalton, new system etc. I, 215.

auf 5 Theile Stickstoff $10^1/_2$ Theile Sauerstoff enthalten. Er hätte darin 2 Atome Stickstoff und 3 Atome Sauerstoff annehmen können; er zieht vor, diesen Körper als Verbindung von Salpetersäure mit Stickoxydul zu betrachten.

Ferner findet er im Aethylen auf 1 Theil Wasserstoff 5,4 Theile Kohlenstoff und im Grubengas auf dieselbe Menge Kohlenstoff 2 Theile Wasserstoff. Er betrachtet desshalb das Aethylen als aus Atomen zweiter Ordnung bestehend, und nimmt das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 5,4 an. Dann enthält auch das Kohlenoxyd Atome zweiter Ordnung, da er dort auf 5,4 Theile Kohlenstoff 7 Theile Sauerstoff findet, während die Kohlensäure 1 Atom dritter Ordnung wird, indem sie auf 5,4 Theile Kohlenstoff 14 Theile Sauerstoff enthalten soll.

Doch nicht immer hält sich Dalton so streng an die von ihm aufgestellten Regeln. So betrachtet er den Schwefelwasserstoff als aus 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Wasserstoff, die Schwefelsäure als aus 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff bestehend, was ihm zum Atomgewicht 13 für den Schwefel führt.

Meiner Ansicht nach liegt deshalb in diesen Atomgewichtsbestimmungen eine Willkür, ganz abgesehen von den Regeln selbst, auf deren Berechtigung ich später noch zurückkommen werde. Die von Dalton aufgestellten Zahlen wurden dadurch in doppelter Weise relativ, wenn ich mich so ausdrücken darf, sie waren mit zwei unbekannten Constanten behaftet. Erstens waren sie alle bestimmt in Bezug auf eine beliebige Einheit, die des Wasserstoffs, und zweitens waren sie nur relativ richtig dieser Einheit gegenüber. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs war ja eigentlich nur als ein *multiplum* oder *submultiplum* von 5,4 gefunden worden. Dalton scheint sich freilich dieser Willkür nicht bewusst gewesen zu sein.

Trotzdem fand seine Theorie sehr allgemeine Anerkennung; man staunte über die Einfachheit, mit welcher dieselbe die in jüngster Zeit aufgefundenen Gesetzmässigkeiten erklärte. Bei dem raschen Fortschritte, den die Wissenschaft damals machte,

bedurfte man eines Anhalts, um nicht zurückzubleiben, bedurfte man eines allgemeinen Standpunktes, von dem aus man die einzelnen Thatsachen, die verschiedenen Gesetzmässigkeiten bequem übersehen konnte. Bald sollte es sich zeigen, dass diese Theorie die Feuerprobe überstehen konnte, dass sie nicht nur im Stande war, die bekannten Erscheinungen zusammenzufassen, dass sich durch sie auch Gesetze erklären liessen, welche erst nachträglich aufgefunden wurden. Es gilt dies namentlich von dem Volumgesetz, das Gay-Lussac im Jahre 1808 entdeckte, einige Monate nach dem Erscheinen von Dalton's geistvollem Werke.

Schon 1805 hatten Humboldt und Gay-Lussac gelegentlich ihrer gemeinschaftlichen Untersuchung über die Zusammensetzung der Luft die Volumverhälnisse, in denen sich Wasserstoff und Sauerstoff verbinden [24]), von Neuem bestimmt. Sie fanden kleine Unterschiede früheren Beobachtungen gegenüber und kamen zu dem höchst interessanten Resultate, dass Wasser aus der Verdichtung von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff entstehe, während Meusnier und Lavoisier [25]) in der Verbindung 23 Volumtheile Wasserstoff auf 12 Theile Sauerstoff, Fourcroy, Vauquelin und Seguin [26]) aber auf 100 Sauerstoff 205,2 Wasserstoff gefunden hatten.

Drei Jahre später dehnte Gay-Lussac seine Versuche auf andere Gase aus [27]). Das nach ihm benannte Gesetz über die gleichmässige Ausdehnung derselben durch Temperaturerhöhung hatte er schon früher aufgefunden [28]). Er kannte ausserdem das sogenannte Mariotte'sche Gesetz, dessen Entdecker Boyle ist, und welches die Beziehungen zwischen Druck und Volumen regelt; kurz er hatte alle Daten, um die direct erhaltenen Resultate auf gleichen Druck und gleiche Temperatur zu reduciren, die Basis, um Versuche, wie er sie beabsichtigte, auszuführen. — Seine Untersuchung ist ein Muster von Genauigkeit und zeichnet sich hierdurch sehr vortheilhaft

---

[24]) Journal de Phys. LX, 129. — [25]) Lavoisier, Oeuvres II, 360. — [26]) Ann. de Chimie VIII, 230; IX, 30. — [27]) Mém. de la Soc. d'Arcueil II, 207. — [28]) Ann. de Chimie XLIII, 137.

vor anderen experimentellen Untersuchungen jener Zeit aus. Die erhaltenen Resultate sind sehr einfach; er stellt dieselben ungefähr in folgender Weise dar: Zwei Gase verbinden sich stets nach einfachen Volumverhältnissen, und die Contraction, welche sie erleiden, also auch das Volum des entstehenden Products, wenn es gasförmig ist, steht in einfachster Beziehung zu den Volumen der Bestandtheile.

So fand Gay-Lussac z. B., dass aus 2 Volumen Kohlenoxyd und einem Volumen Sauerstoff 2 Volume Kohlensäure entstehen, dass 2 Raumtheile Stickoxydul aus 2 Theilen Stickstoff und 1 Theil Sauerstoff gebildet werden, dass sich gleiche Volume Stickstoff und Sauerstoff zu Stickoxyd verbinden, und dass das Product die Summe der Volume der Bestandtheile annimmt, dass sich schliesslich 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Wasserstoff zu 2 Volumen Ammoniak verdichten etc.

Gay-Lussac, der Dalton's atomistische Theorie sehr wohl kannte, zeigt am Schlusse seiner Abhandlung, wie die von ihm gefundenen Thatsachen mit jener Hypothese im Einklange seien, wie durch die Annahme eines für alle Gase gleichen molecularen Zustandes ihr analoges Verhalten gegen Druck- und Temperaturänderungen erklärt werde, und wie das von ihm gefundene Volumgesetz eine wesentliche Stütze für Dalton's Ansicht sei.

Man hätte glauben sollen, dass dieser durch eine so unerwartete glänzende Bestätigung seiner Ideen hocherfreut gewesen sei. Dem war nicht so. In dem zweiten Theile seines „new system of chemical philosophy", der im Jahre 1810 erschien, erklärte er Gay-Lussac's Versuche geradezu für falsch. Ich will versuchen, Ihnen die Gründe, welche ihn dazu bewogen, darzulegen, um so mehr, da man behauptet hat, Dalton hätte aus Eifersucht oder Unverstand Gay-Lussac's Verdienste bestreiten wollen.

Schon in dem ersten Theile seines Werkes hatte Dalton über die Volumverhältnisse der Gase speculirt. Er sagt dort[29]):

---

[29]) Dalton, new System of chemical philosophy I, p. 188.

„Als ich über die Theorie gemischter Gase nachzudenken begann, glaubte ich, dass die Theilchen aller Gase dieselbe Gestalt haben. (Unter Gestalt der Theilchen verstehe ich den undurchdringlichen Kern zusammen mit der ihn umgebenden Wärmeatmosphäre.) Ich nahm an, dass in 1 Volumen Sauerstoff eben so viele Atome seien, wie in 1 Volumen Wasserstoff. Später aber ward ich anderer Ansicht und es führten mich hierzu folgende Argumente: 1 Atom Stickoxyd besteht aus 1 Atom Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff. Wären nun in gleichen Volumen gleich viele Atome, so müsste sich bei der Verbindung von 1 Volumen Stickstoff mit 1 Volumen Sauerstoff 1 Volumen Stickoxyd bilden, aber nach Henry's Versuchen entstehen ungefähr 2 Volumen; das Stickoxyd würde deshalb nur halb so viele Atome im gleichen Raume enthalten können als Stickstoff oder Sauerstoff.“

Auf diese Auseinandersetzungen weist Dalton in seiner Erwiederung hin und fährt dann fort [30]):

„Gay-Lussac macht die Hypothese, dass sich die Gase nach einfachen Volumen verbinden; seine Ansicht über Volume ist dieselbe wie die meinige über Atome, und wenn es bewiesen werden könnte, dass alle Gase in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Atomen enthielten, so würden beide Hypothesen identisch sein, nur dass die meinige allgemeine Gültigkeit hat, während die von Gay-Lussac nur auf Gase anwendbar ist. Gay-Lussac hat sich überzeugen können, dass ich früher eine gleiche Hypothese, wie er sie jetzt annimmt, gemacht hatte, dass ich sie aber als unhaltbar verliess.“

Ausserdem zeigt Dalton die geringe Uebereinstimmung zwischen Gay-Lussac's und Henry's Resultaten, was ihn in seinem Schlusse, dass Ersterer schlecht gearbeitet habe, bestärkt. — Nicht zu läugnen ist, dass Dalton's Argumentation gerechtfertigt ist. War einmal die atomistische Theorie

---

[30]) Dalton, new System of chemical philosophy II, p. 556.

als Grundlage für chemische Speculationen gewählt, so konnte das Volumgesetz, wie es Gay-Lussac ausgesprochen hatte, nur dann damit in Harmonie gebracht werden, wenn die Annahme zulässig war, dass in gleichen Räumen aller Gase eine gleiche Anzahl kleinster Theilchen vorhanden sei, womit die physikalischen Eigenschaften der Gase übereinstimmten, was aber, wie Dalton ganz richtig aus bekannten Thatsachen folgert, unmöglich war. Auch die von ihm aufgestellten drei Regeln sprachen gegen die Richtigkeit dieser Hypothese (es hätten z. B. im Wasser auf 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff angenommen werden müssen) und es mag sein, dass auch dieses für Dalton ein Grund war, so entschieden gegen Gay-Lussac aufzutreten.

Nach diesen Auseinandersetzungen wird es Ihnen klar geworden sein, dass eine wirkliche Schwierigkeit vorhanden war, Gay-Lussac's Gesetz mit der atomistischen Theorie in Uebereinstimmung zu bringen. Avogadro hat zuerst gezeigt, wie dieselbe umgangen werden kann [31]). Der italienische Physiker unterscheidet *molécules intégrantes* und *molécules élémentaires*, was wir der Kürze und Einfachheit wegen mit Molecül und Atom übersetzen wollen. Die physikalischen Eigenschaften der Gase (Gleichheit des Verhaltens gegen Druck- und Temperaturänderungen) führen Avogadro darauf hin, in gleichen Volumen aller Gase eine gleiche Anzahl von Molecülen anzunehmen, deren Entfernungen von einander im Verhältniss zu ihrer Masse er so gross voraussetzt, dass sie keine Anziehungen mehr auf einander ausüben. Diese Molecüle sollen aber noch nicht die letzten Theile der Materie darstellen; unter dem Einflusse chemischer Kräfte sollen sie sich noch weiter zerlegen können. Nach Avogadro lösen sich also die Körper (Elemente und Verbindungen) beim Uebergange in den Gaszustand noch nicht in untheilbare Partikeln auf, sondern nur in die *molécules intégrantes*, welche aus den *molécules élémentaires* zusammengesetzt sind. Er begründet diese seine An-

---

[31]) Journal de Physique LXXIII, 58.

sicht durch folgende Betrachtungen: Soll das aus gleichen Volumen von Stickstoff und Sauerstoff ohne Contraction entstehende Stickoxydgas ebenso viele Molecüle enthalten wie jene, so darf die Verbindung nicht aus einer Aneinanderlagerung vorher getrennter Molecüle bestehen, welche nothwendig eine Verminderung der Anzahl von Partikeln zur Folge haben würde, sondern sie muss durch einen Austausch zu Stande kommen. Sowohl das Stickstoff- wie das Sauerstoffmolecül müssen sich in zwei Theile (Atome) spalten, welche sich dann gegenseitig vereinigen.

Während also vor der Verbindung das Gasgemisch aus ungleichartigen Molecülen besteht, von denen die eine Hälfte aus 2 Atomen Stickstoff, die andere aus 2 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt ist, wird das Verbindungsproduct eine homogene, aber eben so grosse Anzahl von Theilen enthalten, welche durch die Aneinanderlagerung von 1 Stickstoff- und 1 Sauerstoffatom entstanden sind. Auch die Betrachtung der Volumverhältnisse bei der Bildung von Ammoniakgas führt auf eine Theilung der Gaspartikeln von Elementen. Alle diese Erörterungen werden am einfachsten, wenn man für Volum direct Molecül (*molécule intégrante*) gebraucht, welche Begriffe Avogadro's Definition nach für den Gaszustand identisch sind. Aus den Gay-Lussac'schen Zahlen findet man dann, dass das Molecül Ammoniak aus $^1/_2$ Molecül Stickstoff und $^3/_2$ Molecülen Wasserstoff besteht, dass das Molecül Wasser $^1/_2$ Molecül Sauerstoff und 1 Mol. Wasserstoff enthält etc. Macht man die einfachste Hypothese in Bezug auf Zerlegbarkeit des Molecüls, so dass man nur nicht genöthigt ist, Theile von Atomen einzuführen, so muss nicht nur das Molecül Wasserstoff, sondern es müssen auch die Molecüle von Sauerstoff und Stickstoff aus 2 elementaren Atomen bestehen, und dann geben die Volumverhältnisse, in denen sich die Gase verbinden, die Anzahl chemisch kleinster Theile, welche dabei zusammentreten. Avogadro findet z. B., dass 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zur Wasserbildung nöthig sind, dass im Ammoniak auf 3 Atome des ersteren Gases 1 Atom Stickstoff vor-

handen ist etc., kommt also zu ganz anderen Resultaten als Dalton.

Er hebt dies ausdrücklich in seiner Abhandlung hervor und weist darauf hin, wie er bei seinen Bestimmungen von einem physikalisch berechtigten Grundsatze ausgehe, während Dalton's Regeln willkürliche Annahmen enthielten. Er betont, dass letzterer, falls er physikalische und chemische Atome (*molécules intégrantes* und *élémentaires*) identificiren wolle, vorauszusetzen gezwungen werde, dass bei Verbindungen, die ohne Contraction entstehen, die zusammengetretenen Atome weiter als die unverbundenen von einander entfernt sind.

Die Moleculargewichte der im gasförmigen Zustande bekannten Elemente kann Avogadro direct aus ihren Dichtigkeiten ermitteln. Doch genügt ihm dies nicht und er versucht auch diese Bestimmung bei anderen Elementen. Dabei nimmt er aber seine Zuflucht zu mehr oder weniger gewagten Hypothesen. So findet er das Moleculargewicht des Kohlenstoffs 11,3, das des Schwefels 31,3, das des Wasserstoffs gleich 1 gesetzt, also Zahlen, die mit den heute angenommenen sehr nahe übereinstimmen. Ich will Sie nicht mit den weiteren Details dieser höchst interessanten Abhandlung ermüden, ich will nur noch bemerken, dass Avogadro auch die Möglichkeit aus 4 oder 8 etc. Atomen bestehender Molecüle von Elementen zugiebt, und glaubt, dass die Natur gerade hierdurch den Unterschied zwischen einfachen und zusammengesetzten Körpern ausgeglichen habe.

Von ähnlichen Ansichten ausgehend, schreibt drei Jahre später (1814) Ampère eine Abhandlung über denselben Gegenstand[32]. Doch sind seine Folgerungen weniger einfach, da er gleichzeitig durch die Stellung der Atome im Molecül die Krystallform der Körper zu erklären sucht.

Diese Speculationen fanden übrigens nur wenig Beachtung in der chemischen Welt. Es scheint, als ob man einen Unterschied zwischen Molecül und Atom für nicht berechtigt

---

[32]) Ann. de Chim. XC, 43.

hielt, und so übten weder Avogadro's noch Ampère's Ideen einen sofortigen Einfluss auf die Wissenschaft aus. Dies mag auch dadurch erklärt werden, dass diese Hypothese nur für gasförmige Körper zu entscheidenden Resultaten über die im Molecül enthaltene Anzahl von Atomen und hierdurch zur Bestimmung von Atomgewichten führte; für feste und flüssige Substanzen war sie nicht anwendbar. So suchten denn die Chemiker nach neuen Anhaltspunkten; der nächste Anstoss in dieser Richtung ward durch Wollaston gegeben.

Dieser hatte 1808 eine Arbeit über die kohlensauren Salze gemacht [33]), welche gleichzeitig mit einer Untersuchung der oxalsauren Salze durch Thomson erschien [34]). In den Abhandlungen dieser Chemiker wurde gezeigt, dass die Kohlensäure mit 1 und 2 Theilen, die Oxalsäure mit 1, 2 und 4 Theilen Kali Verbindungen bilden könne. Diese Versuche machten grossen Eindruck, da man damals nur wenige Thatsachen in dieser Richtung kannte, welche mit Schärfe nachgewiesen worden waren; sie wurden deshalb eine wesentliche Stütze für das Gesetz der multiplen Proportionen. Wenn aber so einerseits Wollaston Einfluss auf die rasche Anerkennung übte, welche die atomistische Theorie fand und deshalb auch von Autoritäten als ein Anhänger derselben betrachtet wird [35]), so hat er doch durch eine spätere Abhandlung [36]) dazu beigetragen, dass ein Theil der Chemiker das Atom als eine zu unbestimmte Basis für chemische Betrachtungen aufgab.

Im Jahre 1814 hält Wollaston seinem Landsmanne Dalton nicht mit Unrecht vor, wie unsicher und willkürlich seine Bestimmung der Anzahl Atome in einer Verbindung sei und wie dadurch die Atomgewichte ganz hypothetische Zahlen seien, weshalb man sie seiner Ansicht nach nicht adoptiren dürfe. Er räth, statt des Begriffes Atom das Aequivalent einzuführen, welches Wort er zum ersten Male gebraucht. Wollaston

---

[33]) Phil. Trans. 1808, p. 96. — [34]) ibid. p. 63. — [35]) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 373. — [36]) Phil. Trans. 1814, p. 1; Ann de chim. XC, 138.

kannte Richter's Arbeiten sehr wohl [37]) und leitet den Begriff Aequivalent hauptsächlich aus dessen Untersuchungen ab. Ich muss übrigens gleich jetzt bemerken, dass für ihn nicht nur zwei Basismengen äquivalent (gleichwerthig) sind, welche durch dieselbe Säuremenge neutralisirt werden, oder die Quantitäten von Metall, welche sich gegenseitig niederschlagen, welche sich also mit demselben Gewicht Sauerstoff verbinden, sondern dass er seine Bestimmungen weit über diese Grenzen ausdehnt, ohne sich, wie es scheint, klar geworden zu sein, dass er in denselben Fehler verfällt, den er Dalton vorhält. Ich gehe sogar noch weiter und behaupte, dass gerade durch ihn die Unsicherheit vergrössert worden ist, indem er zuerst das Aequivalent in dem Sinne von Atom gebraucht, also auch jenem die vage Bedeutung verlieh, welche diesem anhaftete; so führt gerade diese Abhandlung die Chemiker hauptsächlich zu der Verschmelzung beider Begriffe, zu der stillschweigenden und unrichtigen Annahme, die Atome seien äquivalent, welcher Irrthum zu grossen Verwirrungen Veranlassung gab.

Ich will Ihnen eine kleine Probe von Wollaston's Bestimmungen geben, damit Sie wenigstens eine Idee seiner Methode erhalten und sich selbst von der Richtigkeit meines Urtheils überzeugen können: Wollaston geht von dem Aequivalent des Sauerstoffs aus, das er gleich 10 setzt; daraus bestimmt er das Aequivalent des Wasserstoffs zu 1,3, offenbar weil sich 1,3 Theile Wasserstoff mit 10 Theilen Sauerstoff (nach den damaligen Bestimmungen) zu Wasser verbinden; äquivalente Mengen sind also für Wollaston die Quantitäten, in denen sich die Körper vereinigen. Wie verfährt er aber, werden Sie fragen, bei Körpern, die sich in mehreren Verhältnissen verbinden, z. B. beim Kohlenstoff? Kennt er hier mehrere Aequivalente? Nein, ist die Antwort, er scheint nicht einmal daran zu denken, dass solches überhaupt möglich sein könne. Das Aequivalent des Kohlenstoffs nimmt Wollaston

---

[37]) Schon Wollaston (l. c.) bemerkt, dass Wenzel's Analysen nicht mit dem Neutralitätsgesetz übereinstimmen.

zu 7,5 an und bestimmt es aus dem der Kohlensäure, welches nach ihm 27,5 ist. Freilich giebt er keinen Grund an, warum er gerade diese Zahl gewählt und es bleibt uns selbst überlassen, dies ausfindig zu machen. Man könnte sich nun vorstellen, dass Wollaston die Menge Kohlensäure als Aequivalent bezeichnet, welche eine Basismenge sättigt, die gerade 10 Theile Sauerstoff enthält, wobei er also immer die obige Ansicht festgehalten habe müsste, dass Verbindungsgewicht mit Aequivalent identisch sei. Er wird aber dadurch gezwungen, seinen eigenen Zahlen zufolge, in der Kohlensäure auf 1 Aequivalent Kohlenstoff 2 Aequivalente Sauerstoff anzunehmen. In diesem Falle waren also Verbindungsgewicht und Aequivalent nicht mehr identisch; das eine war doppelt so gross als das andere. Dass derartige Resultate bei seiner Methode unvermeidlich waren, hätte ihm sofort klar sein müssen, da er das Gesetz der multiplen Proportionen kannte. Wollaston hält sich übrigens bei dieser Consequenz durchaus nicht auf; er würdigt sie keines Wortes; fährt mit seinen Aequivalenzbestimmungen unbeirrt fort, wobei wir ihm jedoch nicht folgen wollen, da sie uns weiter kein Interesse darbieten.

Ich glaube Ihnen nachgewiesen zu haben, dass Wollaston's Aequivalente an ähnlichen Unsicherheiten leiden, wie Dalton's Atomgewichte, und dass die von ihm ausgesprochenen Ansichten ein Rückschritt zu nennen sind, weil er glaubte, es nur mit realen, unzweideutigen, von jeder Hypothese befreiten, Begriffen zu thun zu haben.

Vielleicht erscheint Ihnen das hier ausgesprochene Urtheil hart und ungerecht, allein wenn Sie die weitere Entwickelung der Chemie verfolgen und sich überzeugt haben, dass die nächsten Jahrzehnte gerade durch diese Verwechselung zwischen Aequivalent und Atom oder, wenn Sie wollen, Verbindungsgewicht an einem rascheren Fortschritt gehemmt werden und dass es der heftigsten Kämpfe bedurfte, um von Neuem eine Scheidung der Begriffe herbeizuführen, so werden auch Sie sich vielleicht zu meiner Ansicht bekehren. Freilich trägt Wollaston die Schuld nicht allein; auch in Deutschland ent-

stand eine Schule, wahrscheinlich durch ihn angeregt, welche diese Ideen vertrat. Anfangs freilich noch beherrscht durch Berzelius' mächtigen Einfluss, später jedoch, namentlich Anfangs der vierziger Jahre, tonangebend. — Die Einzelheiten dieser höchst interessanten Entwickelungen werde ich Ihnen nicht vorenthalten. In der nächsten Vorlesung muss ich aber Ihre Aufmerksamkeit zunächst den elektrischen Erscheinungen zuwenden, welche in jener Zeit einen grossen Einfluss auf unsere Wissenschaft auszuüben beginnen.

Fünfte Vorlesung.

H. Davy's elektrochemische Theorie. — Entdeckung der Alkalimetalle. — Discussion über ihre Constitution. — Enthält die Salzsäure Sauerstoff? — Wasserstoffsäurentheorie.

Denken Sie sich in die Zeit zurück, in der die Alkalien für einfach und unzerlegbar gehalten wurden und Sie können leicht begreifen, mit welchem Enthusiasmus die chemische Welt die Entdeckung des Kaliums und des Natriums begrüsste. Sie Alle kennen die bemerkenswerthen Eigenschaften dieser Elemente, ihr metallisches Aussehen und ihr geringes specifisches Gewicht, ihre Veränderlichkeit an der Luft, ihre leichte Entzündlichkeit auf Wasser u. s. w., kurz, Sie werden es verstehen, dass, nachdem man Körper mit solchen Eigenschaften gesehen hatte, man sich allen möglichen Illusionen Preis gab und auf die Idee kam, die bis jetzt bekannten Substanzen seien nur Verbindungen, es stehe der Chemie noch bevor, die wahren Elemente, welche in ihren Eigenschaften dem Kalium und Natrium gleichen sollten, zu entdecken. Sie werden ferner begreifen, wie man die Kraft, welche solche Leistungen hervorbrachte, bewunderte, wie man sie überschätzte. Von ihr hielt man Alles für möglich und die Richtung, welche die Chemie jetzt zu gehen hatte, lag Allen klar vor Augen; es war eine elektrochemische Richtung. Der galvanische Strom, dieses in jener Zeit noch so neue Agens, hatte das Wunder vollbracht, er war selbst ein Wunder —

mit seiner Hülfe war es gelungen, die Verbindungen in ihre wahren Elemente zu zerlegen, kein Wunder also, dass man diese Kraft mit der, welche die Verbindungen erzeugt, mit der Affinität, für identisch hielt. Man glaubte hierdurch eine Erklärung für zwei Dinge gegeben zu haben, welche beide einer solchen bedurften: für die elektrischen und für die chemischen Erscheinungen; gleichzeitig waren sie unter einander in Zusammenhang gebracht. Damals erschien die Ausbildung der elektrochemischen Theorien als das höchste Ziel unserer Wissenschaft; heute sehen Sie dieselben verlassen[1]). Auf den ungeheuren Enthusiasmus ist eine eben solche Gleichgültigkeit gefolgt. Da wo man früher die Geheimnisse der Natur, den Aufbau der verwickeltsten Verbindungen zu entdecken glaubte, sieht man heute gewöhnliche Zersetzungserscheinungen, denen man meist nur eine secundäre Bedeutung zur Feststellung der Constitution zuschreibt; die elektrischen Eigenschaften der Körper, die zu jener Zeit auch ihre Stelle im System anzeigten, treten in der unseren zurück bei der Bestimmung der chemischen Natur.

Es ist dies ein Beispiel, wie man solche in der Geschichte jeder Wissenschaft auffindet: eine grosse Leistung wird überhoben, Alles Andere soll dagegen verschwinden. Alle Anstrengungen werden auf Ausbildung dieser Richtung verwendet und es wird ein System aufgestellt, welches diese Erscheinungen zur Basis hat. Da erscheinen Thatsachen im Widerspruch mit den so entstandenen Ansichten. Für die Einen Grund genug, die Theorie zu verlassen, für Andere nur ein Sporn, dieselbe auch mit den neuen Versuchen in Harmonie zu bringen, was sie zwingt, ihre Zuflucht zu weiteren Hypothesen zu nehmen. So entwickelt sich ein Streit, der erst endet, wenn den Verehrern der älteren Ansicht die Augen aufgehen, wenn sie erkennen, wie sehr man die anfangs so einfache und elegante Theorie verunstaltet hat. Nun fällt Alles darüber her

---

[1]) Auf die neuerdings von Helmholtz ausgearbeitete elektrochemische Theorie ist hier noch nicht Rücksicht genommen.

und Niemand kann mehr begreifen, wie man sich jemals von solchen Ansichten hat leiten lassen können. Da, wo man früher höchste Weisheit zu erkennen glaubte, sieht man jetzt grösste Thorheit. So ändern sich die Zeiten!

Auch den elektrochemischen Theorien erging es ähnlich. Bedenkt man die erstaunlichen Entdeckungen, welche mittelst des galvanischen Stromes zu Tage kamen, so begreift man die Bedeutung, welche man damals den elektrischen Erscheinungen beilegte, und ich glaube fast annehmen zu dürfen, dass wir ähnlich handeln würden, wenn wir in dieselbe Lage kämen. Hören Sie und urtheilen Sie selbst!

Im Jahre 1789 entdeckte Galvani[2]), dass bei gleichzeitiger Berührung von Muskel und Nerv eines Frosches durch zwei verschiedene Metalle, welche unter einander in leitender Verbindung stehen, derselbe in Zuckungen geräth. Galvani's Erklärung dieser Thatsache ward 1792 von Volta bestritten[3]) und durch eine andere ersetzt. Lange sehen wir die Frage nach der Ursache des elektrischen Stromes discutiren: Genügt die Berührung zweier Metalle, Elektricität zu erzeugen oder müssen dieselben durch einen flüssigen, zersetzbaren Leiter getrennt sein? Sie wissen wohl, welche Entscheidung wir heute der Frage unseren wissenschaftlichen Principien gemäss geben müssen, wenn auch die entgegengesetzte Ansicht vielleicht nicht streng widerlegt ist[4]). Hier können wir uns nicht weiter mit diesen Theorien beschäftigen, welche der Physik und nicht der Chemie angehören.

Nicholson und Carlisle machten im Jahre 1800 die Beobachtung[5]), dass bei der Entladung der galvanischen Säule durch Wasser dieses in seine Bestandtheile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Vielfach wurde versucht, ähnliche Erscheinungen auch bei anderen Substanzen hervorzurufen, doch rührt die erste grössere Arbeit über die Art der Zer-

---

[2]) De viribus el. in motu musculari commentarius in den commentariis Acad. Bononiae Taf. VII, 1791. — [3]) Giornale Physico-medio di D. Brugnatelli 1794. — Gren's Journal für Physik Bd. II. — [4]) Vergl. Wiedemann, Galvanismus I, 25. — [5]) Gilbert, Ann. der Physik VI, 350.

setzung chemischer Verbindungen durch den elektrischen Strom von Berzelius und Hisinger her und wurde im Jahre 1803 publicirt[6]). Die beiden Forscher studirten wesentlich die Einwirkung der dynamischen Elektricität auf Salzlösungen, ferner auf Ammoniak, Schwefelsäure u. s. w. Ihr Apparat war so eingerichtet, dass sie die an den verschiedenen Polen ausgeschiedenen Bestandtheile getrennt auffangen konnten. Auf diese Weise gelangten sie zu dem höchst merkwürdigen Resultate, dass sich die Körper hinsichtlich ihres Verhaltens dem galvanischen Strome gegenüber in zwei Gruppen theilen lassen; dass sich der Wasserstoff, die Metalle, die Metalloxyde, die Alkalien, die Erden u. s. w. am negativen Pole, der Sauerstoff, die Säuren u. s. w. dagegen am positiven Pole der Kette ausscheiden. Ausserdem glaubten sie Beziehungen entdeckt zu haben zwischen den zersetzten Quantitäten der Stoffe, ihren gegenseitigen Affinitäten und den Elektricitätsmengen der Kette.

Ueber die Ursache der Zersetzung sprechen sie sich nur sehr unbestimmt aus; sie glauben, man könne dieselbe durch eine grössere oder geringere Anziehung erklären, welche die Elektricität auf die verschiedenen Körper ausübe.

Ich wende mich nun zu Humphry Davy's Untersuchungen, die, wie er selbst sagt, im Jahre 1800 begonnen haben[7]). Er eröffnete dieselben mit einer scheinbar ganz unbedeutenden Frage. Schon bei den ersten Versuchen über die Wasserzersetzung[8]) glaubte man bemerkt zu haben, dass durch die Elektrolyse alkalische und saure Substanzen entständen. Cruishank[9]) und Brugnatelli[10]) bestätigten diese Beobachtung, und man glaubte an eine Verwandlung des Wassers in Alkalien und Säuren unter dem Einfluss der Elektricität. Dieser Ansicht war schon Simon[11]) entgegengetreten und H. Davy hat sie durch entscheidende Versuche widerlegt[12]).

---

[6]) Annales de chimie LI, 167. — [7]) Phil. Trans. 1807, 2. — [8]) Nicholson's Journ. IV, 183. — [9]) Ann. de chim. XXXVII, 233. — [10]) Phil. Mag. IX, 181. — [11]) Gilbert, Ann. der Physik 1801, 5. Heft; Ann. de chim. XLVI, 106. — [12]) Bakerian Lecture 1806.

Er lässt die Zersetzung in Gefässen von verschiedenem Material vor sich gehen, in Glas, Achat, Gold u. s. w., und überzeugt sich, dass die Art und Menge der auftretenden Körper hierbei verändert wird, was ihn zu der Annahme einer Zersetzung des Gefässes führt. Aber selbst wenn er die Zerlegung in goldenen Bechern ausführt, bemerkt er das Auftreten des flüchtigen Alkalis (Ammoniaks) und der Salpetersäure. Diese, so schliesst er jetzt, können ihre Entstehung der Luft (dem Stickstoff) verdanken, welche im Wasser absorbirt gewesen. Um sich von der Richtigkeit dieser Ansicht zu überzeugen, lässt er die Zersetzung in geschlossenen Räumen vor sich gehen, pumpt die Luft über dem Wasser aus und stellt eine Wasserstoffatmosphäre her. Es gelingt ihm so, nachzuweisen, dass durch die Wirkung des elektrischen Stromes das reine Wasser in seine Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegt wird, dass dabei aber keinerlei Verwandlung desselben eintritt und dass alle derartigen Beobachtungen entweder durch eine Einwirkung auf das Gefäss, in welchem der Versuch vorgenommen wurde, oder durch eine Verunreinigung des Wassers zu erklären sind.

Diese Arbeit ist in vieler Hinsicht vergleichbar mit den ersten Versuchen Lavoisier's[13]). In beiden Fällen wird eine auf ungenauer Beobachtung beruhende Angabe zu widerlegen gesucht und zwar nicht durch Speculation, nicht durch die Behauptung, dieselbe stehe mit allgemeinen Ansichten u. s. w. im Widerspruch, sondern es werden den früheren oberflächlichen Versuchen Experimente mit genauester Beachtung aller Bedingungen entgegengestellt, und in beiden Fällen wird der Zweck erreicht; die falsche ältere Ansicht wird durch eine richtige ersetzt. Oft werden solche Resultate, wie die hier von Lavoisier und Davy erhaltenen, negative genannt; allein Sie werden mir sicher beistimmen, wenn ich behaupte, dass sie von grossem positivem Werthe sein können.

Freilich bleibt Davy hierbei nicht stehen. Er untersucht

---

[13]) S. p. 23.

jetzt die Zerlegung von Salzlösungen und findet Hisinger's und Berzelius' Angaben bestätigt. Doch verfährt er mit noch grösserer Umsicht und sucht die Phänomene genauer zu verfolgen. Es stehen ihm alle Mittel zu Gebote und er versagt sich keines.

Die directe Beobachtung zeigt Davy, dass durch den Strom der Wasserstoff, die Alkalien, die Metalle u. s. w. an dem negativen Pole, der Sauerstoff und die Säuren am positiven Pole ausgeschieden werden. Er schliesst daraus, dass die ersteren Substanzen eine positive elektrische Energie, der Sauerstoff und die Säuren aber eine negative Energie erhalten haben, dass hier wie immer die entgegengesetzt elektrisirten Körper sich anziehen und dass deshalb die positiven sich am negativen Pole ausscheiden und umgekehrt. Durch diese Annahme hat Davy eine Vorstellung, oder wenn Sie wollen, eine Erklärung für die im Stromkreise beobachteten Zersetzungserscheinungen gewonnen. Er geht aber einen Schritt weiter und sucht alle chemische Verbindung und Trennung auf ähnliche Ursachen zurückzuführen.

Volta, wie Sie wissen [14]), hatte angenommen, dass die blosse Berührung zweier heterogener Körper hinreicht, dieselben in entgegengesetzte elektrische Zustände zu versetzen; diese Hypothese erklärte ihm und seinen zahlreichen Anhängern das Entstehen des elektrischen Stromes. Davy bekannte sich zu dieser Ansicht und suchte ihre Richtigkeit durch directe Versuche nachzuweisen [15]). Er berührte trockene, isolirte Säuren mit Metallen und zeigte mittelst des Goldblattelektrometers, dass erstere hierdurch negativ, die Metalle aber positiv elektrisch werden; ähnliche Erscheinungen beobachtete er beim Reiben von Schwefel an Kupfer; ersterer wurde negativ, letzteres positiv. Davy fand weiter, dass diese elektrischen Spannungen, welche z. B. im letzten Falle bei gewöhnlicher Temperatur nur unbedeutend sind, beim Erwärmen

---

[14]) Brugnatelli, Ann. di Chim. XIII u. XIV; vergl. auch Ann. de chimie XL, 225. — [15]) Phil. Trans. 1807, 32.

beträchtlich zunehmen und beim Schmelzpunkt des Schwefels sehr gross sind. Bei noch weiterer Temperaturerhöhung vereinigen sich dann die beiden Körper unter Glüherscheinung und die erhaltene Verbindung ist unelektrisch. Hieraus schliesst Davy, dass die Verbindung in einem Austausch der entgegengesetzten Elektricitäten beruht und dass Wärme und Licht, welche gleichzeitig auftreten, eine Folge sind dieses Austausches. Chemische Affinität wird nach ihm durch verschiedenes elektrisches Verhalten hervorgebracht, und mit dem grösseren oder geringeren Unterschiede wächst die Verwandtschaft oder sie nimmt ab. Bei bedeutender Spannungsdifferenz tritt bei dem Ausgleich Feuererscheinung auf, bei schwach elektrisirten Körpern werden nur geringe Mengen von Wärme frei; immer aber muss, wenn überhaupt Verbindung eintreten soll, die elektrische Energie die Cohäsion der Substanzen überwinden können. Davy sucht die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von dem elektrischen Zustande direct nachzuweisen, indem er sagt[16]:

„Wie die chemische Anziehung zwischen zwei Körpern aufhört, sobald man den einen künstlich in einen anderen elektrischen Zustand versetzt, als der ist, den er gewöhnlich besitzt, d. h. indem man ihm denselben elektrischen Zustand giebt, den der andere hat, so kann man auch ihre Affinität vermehren, indem man ihre natürlichen elektrischen Energien erhöht. So wird z. B. das Zink der Oxydation unfähig, wenn es negativ elektrisirt wird, das Silber dagegen verbindet sich sehr leicht mit Sauerstoff, wenn es stark positiv elektrisch ist. Aehnliches gilt für andere Metalle.“

An einer anderen Stelle bemerkt er, dass die chemische Anziehung, wenn keine Cohäsion vorhanden wäre, den elektrischen Kräften proportional sein müsste; beides sind für ihn Wirkungen derselben Kraft; erstreckt sich diese auf die Massen der Körper, so entsteht Elektricität, bei der Erregung der kleinsten Theilchen Affinität[17]. Durch den elektrischen Strom

[16]) Phil. Trans. 1807, 39. — [17]) Davy, Elements of chem. philosophy, p. 165.

wird den Atomen die bei der Verbindung freigewordene Elektricität wieder zugeführt und hierdurch tritt die Zerlegung ein; dabei geht der positive Körper an den negativen Pol und umgekehrt.

Sie werden mir zugeben, dass diese Ansichten von einer einfachen und klaren Idee ausgehen und dass sie hieraus die Beobachtungen in leicht verständlicher Weise erklären; sie erfüllen also die Bedingungen, welche man an eine wissenschaftliche Hypothese stellen kann und sichern ihrem Begründer, Davy, für immer den Namen eines originellen Forschers. Sein Ruhm verbreitete sich rasch und als es ihm ein Jahr später gelang, die Metalle der Alkalien zu entdecken, da schien es, als ob erst er der Chemie den richtigen Weg gezeigt habe. Freilich waren es nur kurze Sonnenblicke, die Davy's Theorie erleuchteten; nach 10 Jahren schon sehen wir dieselbe verlassen. Sie musste fallen, sobald die Berührung heterogener Körper nicht mehr als Quelle der Elektricitätserregung angesehen wurde, und diese Ansicht wurde bald lebhaft angegriffen. Namentlich Ritter suchte zu zeigen [18]), dass galvanische Ströme nur dann entstehen, wenn gleichzeitig chemische Zersetzungen stattfinden; er nahm an, dass die elektrischen Erscheinungen eine Folge der chemischen Processe sind, dass aber die Berührung nicht hinreiche, elektrische Zustände hervorzurufen.

Hiermit war Davy's Theorie nicht in Einklang zu bringen; sie wurde aufgegeben, nicht aus chemischen, sondern aus physikalischen Gründen; aber schon war ein neues System entstanden, welches die Stelle des alten mit Erfolg einnehmen konnte. Es ist die elektrochemische Theorie von Berzelius. Ich verschiebe ihre Besprechung jedoch auf die nächste Vorlesung, da sie mich nöthigt, auf Berzelius' Arbeiten überhaupt einzugehen, und ich jetzt Davy's Einfluss auf die Chemie noch dadurch näher charakterisiren will, dass ich

---

[18]) Ritter, elektrisches System S. 49; siehe auch Gehlert's physik. Wörterbuch IV, 795.

Ihnen Einiges über seine Entdeckung des Kaliums und Natriums mittheile, und daran die Discussion über die Natur dieser Körper knüpfe.

Bei seinen Untersuchungen über die Verwandlung des Wassers in saure und basische Körper hatte Davy Gelegenheit gehabt, die zersetzende Kraft des elektrischen Stromes kennen zu lernen, da demselben nicht einmal Glas, Achat oder Feldspath zu widerstehen vermocht hatten. Er kam so auf die Idee, auch die Alkalien dieser Einwirkung auszusetzen, um sie in ihre Bestandtheile, wenn solche vorhanden, zu trennen [19]). Er wendet zu dem Versuche zuerst wässerige concentrirte Lösungen von Kali und Natron an, und da es ihm hier nicht gelingt, die Zersetzungsproducte zu erhalten, so leitet er den Strom durch geschmolzenes Aetzkali. Er bemerkt jetzt die Bildung kleiner Metallkugeln, die aber mit lebhaftem Glanz verbrennen, sobald sie mit der Luft in Berührung kommen. Durch zweckmässige Einrichtungen gelingt es ihm jedoch, kleine Mengen von Kalium und Natrium zu isoliren und ihre wesentlichsten Eigenschaften zu studiren. Beiläufig will ich bemerken, dass er das Kalium nur im flüssigen Zustande erhält; erst Gay-Lussac und Thénard, welche 1808 die Darstellung der Alkalimetalle mittelst Reduction durch Eisen lehrten [20]), auf diese Weise weit grössere Quantitäten der neuen Körper zu ihrer Verfügung hatten und auch reinere Materialien benutzten, haben nachgewiesen, dass das Kalium bei gewöhnlicher Temperatur fest ist.

Ich kann mich hier nicht darauf einlassen, Ihnen die vollständige Geschichte des Kaliums und Natriums vorzutragen, welche dadurch an Interesse gewinnt, dass alle Versuche Davy's durch die französischen Chemiker sofort controlirt werden, dass diese dann auch selbständige Resultate zu Tage fördern, die Davy wieder anzweifelt u. s. w.; allein ein Punkt dieser ziemlich lebhaft geführten Discussion scheint mir wichtig genug, unsere Aufmerksamkeit zu verdienen: die Ansicht

---

19) Phil. Trans. 1808, 1. — 20) Ann. de Chim. LXV, 325.

über die Constitution des Kaliums und Natriums und ihre Beziehung zu den Alkalien.

Davy hatte beobachtet, dass bei der Zerlegung der Alkalien das Kalium oder Natrium am negativen Pole auftreten, während am positiven Pole gleichzeitig Sauerstoff entwickelt wird [21]. Er hatte ausserdem gefunden, dass die neuen Körper die Eigenschaft haben, Metalloxyde zu reduciren [22] und glaubte zu wissen [23], dass sich beim Verbrennen derselben in Sauerstoff das Alkali regenerire. Aus diesen Resultaten zieht er den Schluss, dass die Alkalien Metalloxyde sind und dass die von ihm entdeckten Körper eben jene Metalle darstellen [24]. Für diese Ansicht sprachen die physikalischen Eigenschaften derselben, namentlich ihr Metallglanz, während ihr geringes specifisches Gewicht ein Grund, doch kein genügender, gegen die Annahme zu sein schien. Davy schlägt daher für die Substanzen die Namen *Potassium* und *Sodium* vor, welche schon durch ihre Endung die metallische Natur ausdrücken sollen.

Diese Hypothese über die Constitution der Alkalien steht damals so fest bei Davy, dass er auch viele andere Körper, über deren Zusammensetzung man noch nicht so recht im Klaren war, für Oxyde hält. So nimmt er, wie seine Zeitgenossen, in der Salzsäure Sauerstoff an und stellt entgegen den Versuchen Berthollet's [25] die Behauptung auf, dass auch das Ammoniakgas eine Sauerstoffverbindung sei [26], vermuthet die Anwesenheit dieses Elementes in der Kieselsäure, welche er zu reduciren sucht [27], in den Erden, deren Reduction ihm bekanntlich gelungen ist [28], schliesslich aber auch im Phosphor und Schwefel [29], eine Ansicht, welche durch Gay-Lussac und Thénard widerlegt wurde [30].

Einige Zeit später, als er mit der Untersuchung des Ammoniumamalgams beschäftigt ist [31], welches kurz vorher

---

[21]) Phil. Trans. 1808, 6. — [22]) ibid. p. 19. — [23]) ibid. p. 8. — [24]) ibid. p. 32. — [25]) Mémoires de l'Academie 1785, p. 324; stat. chim. II, 280. — [26]) Phil. Trans. 1808, p. 35. — [27]) ibid. 1810, p. 59. — [28]) ibid 1810, p. 16, 62 etc. — [29]) ibid. 1809, 67 etc.; Ann. de Chimie LXXVI, 145. — [30]) Rech. physico-chimiques I, 187. — [31]) Phil. Trans. 1810, p. 37.

von Seebeck entdeckt[32]) und durch Berzelius und Pontin näher studirt worden war[33]) und dessen Verhalten er dem der übrigen Amalgame analog findet, nimmt er an, dasselbe entstehe durch Verbindung des Quecksilbers mit einer metallähnlichen hypothetischen Substanz, dem Ammonium, welches selbst Wasserstoff und Ammoniak enthalte. Indem er dann das Ammonium den Metallen gegenüberstellt, kommt er dazu, diesen eine ähnliche Constitution zuzuschreiben, wie jenem, d. h. auch in ihnen Wasserstoff vorauszusetzen, welcher ihre Verbrennlichkeit erklären konnte. Davy giebt dies als eine Möglichkeit, welche er sehr richtig mit Cavendish's Phlogistontheorie identisch erkennt und selbstverständlich auch auf das Kalium und auf das Natrium ausdehnt.

Ungefähr gleichzeitig gelangten auch Gay-Lussac und Thénard zu derselben Ansicht[34]). Sie hatten die Einwirkung des Kaliums auf Ammoniakgas untersucht und dabei unter Wasserstoffentwicklung die Bildung einer grünen Substanz (des Kaliumamids) beobachtet. Bei diesem Versuche, welchen sie quantitativ ausführten, fanden sie die Menge des entwickelten Wasserstoffgases gleich der, welche dasselbe Gewicht Kalium aus Wasser frei gemacht haben würde, und zeigten ausserdem, dass durch die Zersetzung der grünen Substanz durch Wasser neben Kali das gesammte angewendete Ammoniak regenerirt werde. Sie erklärten sich diese Beobachtungen durch die Annahme, dass das Kalium aus Kali und Wasserstoff bestehe, dass letzterer sowohl bei Behandlung mit Wasser als mit Ammoniak in Freiheit gesetzt werde, wobei sich gleichzeitig das Alkali mit Wasser oder Ammoniak verbinde. Für sie war also das Kaliumamid aus Ammoniak und Kali zusammengesetzt, in welche Bestandtheile es sich bei der Einwirkung des Wassers zerlegen sollte.

Davy war unterdessen zu seiner ersten Erklärungsweise zurückgekehrt und greift jetzt die neuesten von Gay-Lussac

---

[32]) Gehlen, Journal für Chemie und Physik V, 482. — [33]) Bibliothèque brit. 1809, p. 122, Nro. 323 und 324. — [34]) Ann. de chim. LXVI, 203.

und Thénard erhaltenen Resultate an[35]). Doch steht er hinsichtlich der Genauigkeit des Versuchs hinter seinen Gegnern zurück, während er glücklicher und geistreicher ist in Bezug auf die Interpretation. Für ihn rührt die Wasserstoffentwicklung bei der Einwirkung des Kaliums auf das Ammoniak von einer Zersetzung des letzteren her. Die grüne Substanz ist nach ihm aus Kalium und dem Rest des Ammoniakgases zusammengesetzt. Bei der Behandlung mit Wasser zerfällt das letztere in seine Bestandtheile, regenerirt Ammoniak und gibt seinen Sauerstoff an das Kalium ab, welches hierdurch in Kali übergeht[36]). — Da er ausserdem das geschmolzene Aetzkali für wasserfrei hält, so findet er in den Bedingungen der Darstellung des Kaliums einen Grund gegen seinen Wasserstoffgehalt.

Gay-Lussac und Thénard verharren Anfangs in ihrer früheren Idee, Kalium und Natrium seien Wasserstoffverbindungen[37]), sie werden darin durch Berthollet's[38]) und D'Arcet's[39]) aus jener Zeit stammenden Angabe über den Wassergehalt des geschmolzenen Kalis unterstützt. Im Jahre 1811 treten sie aber zu Davy's Ansicht über[40]). Der Grund ihres Meinungswechsels ist in folgenden Thatsachen zu finden. Sie hatten beobachtet, dass der durch Verbrennung des Kaliums entstehende Körper von Kali verschieden ist, mehr Sauerstoff als dieses enthält[41]), und machen darauf aufmerksam, dass der Wasserstoffgehalt des Kaliums einen Wassergehalt des neuen Oxydes bedinge, da bei der Verbrennung das Auftreten von freiem Wasser nicht bemerkt werde. Da nun weiter ihr Körper von trockner Kohlensäure in Sauerstoff und kohlensaures Kali zerlegt wird, so führt die Hypothese von der Zusammensetzung des Kaliums zu der Annahme von Wasser in Salzen, bei denen die Analyse keines anzeigt.

Von jener Zeit an ward die Unzerlegbarkeit der Metalle nicht mehr ernstlich bezweifelt. Damals wurde auch durch

---

35) Ann. de chim. LXX, 244 Anmerk. — 36) ibid. LXXV, 168 u. f. 264. — 37) ibid. LXXV, 299. — 38) Mém. de la Soc. d'Arcueil II, 53. — 39) Ann. de chimie LXVIII, 175. — 40) Rech. phys. chim. II, 250 etc. — 41) ibid. I, 125.

entscheidende Versuche Gay-Lussac's und Thénard's die elementare Natur von Phosphor und Schwefel aufs Neue begründet[42]) und durch Berthollet Sohn der Sauerstoffgehalt des Ammoniaks als Irrthum erkannt[43]).

Lassen Sie mich hieran noch eine wissenschaftliche Discussion zwischen Davy einerseits und Gay-Lussac und Thénard andererseits knüpfen, welche insofern von Bedeutung ist, als sie dazu führte, Lavoisier's Säurentheorie umzustossen. Es handelt sich um die Zusammensetzung der Salzsäure. Lavoisier hatte auch in dieser, ebenso wie in allen Säuren, Sauerstoff angenommen. Die Gegenwart desselben war freilich niemals nachgewiesen worden, allein die allgemeine Theorie verlangte solches, und da sie fast ohne Ausnahme anerkannt war, so schien die Gegenwart von Sauerstoff in der Salzsäure nicht bezweifelt zu werden. Ich sage „fast allgemein anerkannt", denn Berthollet z. B. war anderer Ansicht. Derselbe hatte 1787 die von Scheele entdeckte Blausäure untersucht[44]) und darin nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gefunden; man wusste ausserdem durch Scheele's Untersuchungen, dass der Schwefelwasserstoff nur die Substanzen enthält, welche der Name andeutet, und so hielt sich denn Berthollet für berechtigt, auch andere Elemente neben dem Sauerstoff als säureerzeugend zu betrachten[45]). Er scheint übrigens mit dieser Meinung nicht viele Anhänger gefunden zu haben, und was die Salzsäure betrifft, so nahm er darin auch Sauerstoff an. Das Chlor wurde als oxydirte Salzsäure angesehen, es sollte durch Sauerstoffaufnahme aus dieser entstehen.

In diesen Ansichten ward man durch Henry's Versuche und die Deutung, die er ihnen gab, bestärkt[46]). Derselbe liess durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure, die über Quecksilber aufbewahrt war, elektrische Funken schlagen und er-

---

[42]) Ann. de chimie LXXIII, 229. — [43]) Mém. de la Soc. d'Arcueil II, 268. — [44]) Ann. de chimie I, 30. — [45]) Berthollet, stat. chimique II, 8. — [46]) Phil. Trans. 1800, p. 191.

hielt Wasserstoffgas, während gleichzeitig das Metall angegriffen wurde, wie er glaubte, durch freien Sauerstoff. Dies führte ihn zu der Annahme von Wasser in der Salzsäure, was allgemein Anklang fand, da hiermit die Untersuchungen Anderer übereinzustimmen schienen.

Davy hatte im Jahre 1808 die Chlorwasserstoffsäure durch Natrium zersetzt[47]) und auf diese Weise Wasserstoff und Kochsalz erhalten, das er auch durch Verbrennen von Natrium in Chlor dargestellt hatte. Er wies 1809 nach, dass die Chlormetalle (*muriates*) beim Erhitzen mit Phosphorsäure- oder Kieselsäureanhydrid nicht zerlegt werden, dass aber sofort Zersetzung eintritt, sobald man Wasserdampf über das Gemenge leitet[48]). Davy glaubte in der Henry'schen Hypothese die Erklärung dieses Versuches zu finden: die Salzsäure konnte sich erst ausscheiden, sobald sie die zu ihrer Existenz nöthige Wassermenge vorfand. In jener Zeit zeigten ferner Gay-Lussac und Thénard, dass sich bei der Einwirkung dieser Säure auf Silberoxyd neben Chlorsilber Wasser bildet, welches sie als vorher schon in der Salzsäure enthalten annahmen[49]). Sie führten dann die Synthese des mehrfach erwähnten Körpers aus, indem sie Chlor und Wasserstoff dem Sonnenlichte aussetzten[50]). Bei dieser Gelegenheit stellten sie eine vollständige Theorie für Salzsäuregas und Chlor auf, mit der sie alle Versuche erklären konnten[51]). Für sie ist der erstere Körper die Verbindung eines unbekannten Radicals, des *muriaticum*, mit Sauerstoff und Wasser; Chlor dagegen ist wasserfreie Salzsäure mit mehr Sauerstoff verbunden oder auch gewöhnliche Salzsäure weniger Wasserstoff, wodurch sich dann der oben erwähnte Versuch der synthetischen Bildung des Chlorwasserstoffs sehr einfach erklärt. In ebenso logischer Weise lassen sich die übrigen hierher gehörigen Thatsachen aus dieser Hypothese folgern. Freilich bemühten sich die beiden französischen Gelehrten vergebens,

---

[47]) Phil. Trans. 1809, p. 91. — [48]) ibid. 1809, p. 93. — [49]) Rech. phys. chim. II, 118. — [50]) ibid. II, 159. — [51]) Mém. de la Soc. d'Arcueil II, 339; Bullet. de la Soc. phil. Nro. 18, Mai 1809.

den vermutheten Sauerstoffgehalt direct nachzuweisen; ohne Erfolg leiteten sie salzsaures Gas über glühende Kohle, keine Veränderung war bemerkbar und dieses negative Resultat mag sie wohl zu einer anderen Interpretation geführt haben [52]. Sie weisen darauf hin, dass auch die Hypothese, das Chlor (*acide muriatique oxygené*) sei ein einfacher Körper und die Salzsäure die Wasserstoffverbindung desselben, als Basis den beobachteten Erscheinungen dienen könne; sie ziehen aber vor, der alten Ansicht treu zu bleiben.

H. Davy, der wie es scheint, selbständig zu der gleichen Annahme gelangt, nennt sich einen entschiedenen Anhänger derselben [53]. Er legt grossen Werth darauf, dass sie mit der ursprünglichen Idee Scheele's, wonach Chlor dephlogistirte Salzsäure war, übereinstimme, und sucht sie durch neue Argumente und Versuche zu stützen. Er macht darauf aufmerksam, dass das Chlor nicht durch Entziehung von Sauerstoff, sondern nur bei der Behandlung mit wasserstoffhaltigen Körpern in Salzsäure übergeht, dass dasselbe ein neutraler Körper ist, und dass dies bei Zugrundelegung der alten Hypothese nicht mit der Lavoisier'schen Theorie übereinstimme, da man anzunehmen gezwungen werde, dass aus einer Säure durch Zuführung von Sauerstoff eine gegen Lackmus indifferente Substanz entstehe; schliesslich hält er den Chemikern vor, zu wie vielen hypothetischen Substanzen man seine Zuflucht nehmen müsse, wenn man die ältere Ansicht aufrecht erhalten wolle, während die neue die Thatsachen in einfachster Weise interpretire.

Gay-Lussac und Thénard geben dies nicht zu. Im Jahre 1811, als sie ihre Untersuchungen vollständig unter dem Titel: *Recherches physico-chemiques* publiciren, stellen sie beide Theorien nebeneinander und zeigen wie beide den Thatsachen genügen [54]. Trotzdem erklären sie sich gegen das neue System. Der Grund, den sie dafür mittheilen, verdient

---

[52]) Mém. de la Soc. d'Arcueil II, 357. — [53]) Ann. de chimie LXXVI, 112 u. 129. — [54]) Rech. phys. chim. II, 94.

angeführt zu werden: Wäre das Chlor ein einfacher Körper, so müsste das trockne Kochsalz beim Lösen in Wasser dieses zersetzen, damit salzsaures Natron entsteht, was ihnen mehr als unwahrscheinlich vorkommt. Nebenbei waren sie zu grosse Verehrer von Lavoisier, um einen von diesem aufgestellten Satz wie den, dass alle Säuren Sauerstoff enthalten, so leichten Kaufes Preis zu geben.

Nicht lange jedoch half ihr Sträuben, die Macht der Thatsachen war stärker als sie, und Gay-Lussac war ein viel zu klarsehender Kopf, um ihnen gegenüber blind zu sein. Uebrigens waren es namentlich seine eigenen Versuche über das Jod[55]), das Courtois aufgefunden und Clément[56]) beschrieben hatte, dessen Analogie mit dem Chlor er erkannte und hervorhob, und die Entdeckung der Jodwasserstoffsäure, welche ihn im Jahre 1813 zu einem Anhänger der Davy'schen Ansicht machten. Von nun an bricht sich diese immer mehr Bahn, und selbst Berzelius vermag nicht, die Richtung der Ideen zu verändern, obgleich er in einer Abhandlung von 1815 sich alle erdenkliche Mühe gibt, die Chemiker von dem gewagten Schritte zurückzuhalten[57]). Nachdem er darauf hingewiesen hat, dass die Hypothese des *muriaticum* noch immer im Stande ist, den Thatsachen Rechnung zu tragen, macht er darauf aufmerksam, wie nur diese mit der allgemeinen Säurentheorie übereinstimme, während man durch die Annahme, dass in der Salzsäure kein Sauerstoff vorhanden sei, eine Scheidewand ziehe zwischen dieser Verbindung und den übrigen Säuren, mit welchen sie doch die grösste Aehnlichkeit zeige. Auch die Salze würden dann in zwei Classen zerfallen müssen, d. h. man wäre gezwungen, in einer Gruppe von Körpern, deren Verhalten in jeder Beziehung ähnlich sei, Unterschiede in der Constitution anzunehmen. Er glaubt ferner aus den Verbindungsgesetzen schliessen zu dürfen, dass das Chlor kein Element sei. Ich gehe darauf

---

[55]) Ann. de chimie XCI, 5. — [56]) Moniteur 1813, Nro. 336 u. 346. — [57]) Schweigger's Journ. für Chemie XIV, 66.

nicht näher ein, da seine Argumente nur wenig Erfolg hatten. Er kam damit zu spät. Gay-Lussac's Untersuchung der Blausäure [aus demselben Jahre[58])] beweist unwiderleglich die saure Natur dieser Verbindung und ihren Mangel an Sauerstoff, und so kann auch Berzelius Lavoisier's Definition der Säuren und des acificirenden Princips nicht aufrecht erhalten.

Man sah sich jetzt nach einer anderen Ursache um, welche gewissen Körpern einen sauren Charakter verleiht. Der Begriff Säure erschien damals so bestimmt, die in diese Classe gezählten Körper waren so entschieden getrennt von allen anderen Substanzen, dass man sich nothwendig nach dem Grunde fragen musste, welcher diesen Unterschied bedingte. Es ist ausserdem nicht zu leugnen, dass Lavoisier und selbst die Chemiker aus dem Anfang unseres Jahrhunderts in gewisser Beziehung noch von den Ideen der griechischen Philosophen beherrscht waren. So wie diese allgemeine Eigenschaften dem Gehalt an einem gemeinsamen Bestandtheil zuschrieben und in demselben gewissermaassen jene personificirten, so wie sie z. B. die Verbrennlichkeit durch die Gegenwart an Feuermaterie erklären, so glaubte Lavoisier und seine Anhänger in dem Sauerstoff das säureerzeugende Princip gefunden zu haben.

Dem entsprechend sehen wir auch Davy, nachdem er überzeugt war, dass die Salzsäure nur Wasserstoff und Chlor enthält, die Ansicht aussprechen, es sei das Chlor in derselben das acificirende Princip, der Wasserstoff die Basis, das Radical[59]). Später führt Gay-Lussac[60]) für die sauerstofffreien Säuren den Namen Wasserstoffsäuren „Hydracides" ein und rechnet hierzu die Salzsäure, Blausäure, den Schwefelwasserstoff und die Jodwasserstoffsäure. Wenn auch die Ursache der sauren Natur eher in dem Chlor, Jod etc. als im Wasserstoff gefunden wurde, so war dieser doch der ihnen gemeinschaftliche Bestandtheil und zur Bildung eines Namens

[58]) Ann de chim. CV, 136. — [59]) Phil. Trans. 1810, 231. — [60]) Ann. de Chimie XCI, 148; XCV, 162.

daher besser geeignet. Davy's Untersuchungen über Chlorsäure und Jodsäure führen ihn zu viel allgemeineren Anschauungen. „Die sauren Eigenschaften sollen nicht durch Verbindung mit einem besonderen Elemente hervorgerufen werden, sondern sie entstehen durch besondere Verbindungen verschiedener Elemente“ [61]).

Damals sucht er nachzuweisen, dass im Sauerstoff nicht der Grund liegen könne, welcher den eigenthümlichen Charakter der Säure bestimmt. Denn wenn man z. B. dem Kochsalz Sauerstoff hinzufügt, so wird die Neutralität der Verbindung nicht gestört, während andererseits die Sättigungscapacität der Chlorsäure nicht geändert wird, wenn man ihr allen Sauerstoff entzieht. Dies veranlasst Davy, die Chlorsäure nicht mehr als ein Oxyd des Radicals Chlor zu betrachten (gemäss der Lavoisier'schen Ansicht), welches mit Wasser verbunden das Säurehydrat bilde, er findet, dass die Chlorsäure ohne Wasser nicht bestehen kann, und sieht sie deshalb als eine ternäre Verbindung von Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff an. Auch die Existenz des Euchlorin, welches er aus Chlorsäure und Salzsäure erhält [62]), gibt ihm einen Grund gegen Lavoisier's Hypothese über Säuren.

In Davy's Erörterungen finden sich die Grundlagen einer neuen Säurentheorie, doch hat er sie nicht weit genug verfolgt, sie hätten sonst vielleicht die Scheidung, die man jetzt zwischen sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Säuren zu machen anfing, vermieden. Aehnliches gilt auch von Dulong. Dieser hat 1815 der französischen Akademie eine Abhandlung vorgelesen, worin er seine Ansicht über Säuren niederlegt hat. Leider scheint jedoch die Arbeit nicht in extenso gedruckt worden zu sein, ich kann Ihnen daher nur Weniges darüber berichten [63]). Dulong untersuchte damals die Oxalsäure (Kleesäure). Das Verhalten einiger Salze der-

---

[61]) Phil. Trans. 1815, 218. — [62]) ibid. 1811, 155. — [63]) Mém. de l'Acad. 1813—1815; Histoire p. CXCVIII; siehe auch Schweiggers' Journ. f. Chem. XVII, 229.

selben, welche beim Erhitzen Wasser abgeben, brachte ihn auf die Idee, man könne den genannten Körper als eine Wasserstoffverbindung der Kohlensäure, als Hydrokohlensäure, betrachten. Beim Sättigen mit einem Metalloxyd verbindet sich der Sauerstoff desselben mit dem Wasserstoff der Oxalsäure zu Wasser, welches ausgetrieben werden kann, und eine Verbindung von Kohlensäure mit Metall bleibt zurück. Wir finden hier (bei Dulong und Davy) zum ersten Male die Ansicht vertreten, dass das bei der Salzbildung entstehende Wasser nicht vorher schon in der (Sauerstoff-) Säure enthalten sei, und dass im Salz nicht ein Metalloxyd, sondern das Metall als solches vorkommt.

Es wird berichtet, dass Dulong Aehnliches auch für die übrigen Säuren angenommen habe, doch ist uns leider die Entwickelung seiner Ideen nicht überliefert. Uebrigens fanden damals derartige Hypothesen nur wenig Anklang; von den verschiedensten Seiten wurden Stimmen laut, welche dieselben verdammten. Gay-Lussac erklärte sich entschieden dagegen[64]), und Berzelius, der in jener Zeit anfing einen maassgebenden Einfluss auszuüben, führte jetzt, nachdem auch er die Existenz von sauerstofffreien Säuren zugeben musste, eine strenge Grenze ein zwischen diesen und den sauerstoffhaltigen Verbindungen dieser Classe, zwischen den Haloid- und den Amphidsalzen.

Wir dürfen jedoch nicht diesen einzelnen Punkt aus Berzelius' System herausgreifen; wir müssen dasselbe im Zusammenhang betrachten. Seine Ansichten sind von grösster Bedeutung, da sie während zwanzig Jahren die theoretische Chemie beherrschten. Wir wollen ihnen die nächste Vorlesung widmen.

---

[64]) Annales de chimie et de physique I, p. 157 (1816).

Sechste Vorlesung.

Berzelius und sein chemisches System. — Dulong's und Petit's Gesetz. — Isomorphismus. — Prout's Hypothese. — Dumas' Dampfdichtebestimmungen. Gmelin und seine Schule.

Berzelius erhebt den Dualismus zur Basis seiner Theorien. Schon vor ihm hatte man die meisten Verbindungen als aus zwei Theilen bestehend angesehen. Eine einheitliche Betrachtungsweise in dieser Hinsicht wurde durch die elektrochemischen Erscheinungen in höherem Grade möglich, und diese in die Wissenschaft ein- und durchgeführt zu haben, ist das grosse Verdienst von Berzelius.

Für ihn werden zusammengesetzte Körper durch Nebeneinanderlagerung von Atomen hervorgebracht[1]). Aus den kleinsten Theilchen der Elemente entstehen so die Verbindungen erster Ordnung, welche ihrerseits zur Bildung der Verbindungen zweiter Ordnung Anlass geben u. s. w. Den Grund der Vereinigung zweier Atome sucht Berzelius, wie seine Vorgänger, in der Affinität, der Verwandtschaft, allein es ist für ihn wie für Davy diese wieder eine Folge der elektrischen Eigenschaften der kleinsten Theilchen. Er unterscheidet sich aber sehr wesentlich von dem englischen Chemiker in der Art, wie er die elektrische Vertheilung annimmt. Auch

[1]) Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence de l'Electricité, 1819, p. 26. S. auch Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 1. Auflage, 3. Band, 1. Abtheilung, vergl. auch Schweigger's Journal für Chemie und Physik VI, 119. 1812.

kann man, ganz abgesehen davon, die beiden Theorien hinsichtlich ihrer Bedeutung für unsere Wissenschaft nicht vergleichen. Davy hatte wohl geniale Ideen ausgesprochen, in welcher Weise er sich die chemischen und elektrischen Erscheinungen zusammenhängend denke; er hat aber niemals aus diesen Hypothesen, mittelst derer man eine Reihe von Thatsachen vortrefflich erklären könnte, eine Theorie zu schaffen gewusst, welche zur Grundlage eines chemischen Gebäudes hätte dienen können. Dies hat erst Berzelius gethan — er hat es sich zur Lebensaufgabe gemacht, ein einheitliches System, welches auf alle bekannten Thatsachen anwendbar war, in der Chemie durchzuführen, und er hat es erreicht. Seine Ansichten haben daher für die Entwicklung der Chemie eine weit grössere Bedeutung als die von Davy.

Nach Berzelius entsteht Elektricität nicht erst durch die Berührung zweier Körper, sondern sie ist eine Eigenschaft der Materie, und zwar werden in jedem Atome zwei entgegengesetzte elektrische Pole vorausgesetzt [2]); dieselben enthalten aber nicht gleiche Mengen von Elektricität, die Atome sind unipolar, die Elektricität des einen Pols herrscht über die des anderen vor, so dass jedes Atom (also auch jedes Element) entweder positiv oder negativ elektrisch erscheint. In dieser Beziehung lassen sich die einfachen Körper in eine Reihe ordnen, so dass stets der vorhergehende elektronegativer ist als der folgende (Spannungsreihe). Der Sauerstoff steht oben an, er ist absolut elektronegativ [3]), während die anderen Körper nur relativ positiv oder negativ sind, je nachdem man sie mit Elementen vergleicht, die vor oder nach ihnen in der elektrischen Reihe stehen. Die Spannungsreihe stellt übrigens nicht eine Verwandtschaftstafel in dem Geoffroy-Bergmann'schen Sinne dar, sie drückt nicht die Affinität der einzelnen Körper zum Sauerstoffe z. B. aus — Berzelius hat Berthollet's Lehren nicht vergessen — die Verwandtschaft ist nichts Con-

---

[2]) Essai etc. p. 85. — [3]) In Schweigger, Journal f. Chemie VI, 129, wo er seine elektrochemische Theorie ausführlich darlegt, nennt Berzelius den Sauerstoff elektropositiv.

stantes, von den physikalischen Bedingungen Unabhängiges, wie es diese specifische Unipolarität sein soll; auch weiss der schwedische Forscher wohl, dass der Sauerstoff den Metallen durch Kohle oder Schwefel, also durch andere elektronegative Körper entzogen werden kann. Die Affinität ist hauptsächlich bedingt durch die Intensität der Polarität, durch die Menge von Elektricität, welche in beiden Polen enthalten ist. Diese aber ist variabel, sie ist veränderlich, namentlich mit der Temperatur. Im Allgemeinen steigt sie bei Wärmezufuhr, und so erklärt sich, weshalb gewisse Verbindungen erst bei höherer Temperatur erfolgen.[4]).

Bei der Vereinigung zweier Elemente lagern sich die Atome mit ihren entgegengesetzten Polen nebeneinander und tauschen die freien Elektricitäten aus, wodurch Wärme- und Lichterscheinungen hervorgerufen werden. Gleichzeitig erklärt sich der alte Grundsatz: Corpora non agunt nisi soluta, denn nur im flüssigen Zustande ist eine freie Beweglichkeit der kleinsten Partikeln möglich. — Wird eine Verbindung dem elektrischen Strome ausgesetzt, so ertheilt dieser den Atomen wieder ihre ursprüngliche Polarität, wodurch dieselbe in ihre Bestandtheile zerfällt.

Eine Verbindung erster Ordnung ist elektrisch (also auch chemisch) nicht wirkungslos, da bei der Vereinigung nur je ein Pol neutralisirt wird; sie ist noch unipolar und kann weitere Verbindungen (zweiter Ordnung) eingehen, die auch wieder mit elektrischen Kräften begabt sind; doch nehmen die Intensitäten derselben ab, je höher die Ordnung der Verbindung ist, da sich im Allgemeinen die stärkeren Pole zuerst ausgleichen. Nach Berzelius hängt die specifische Unipolarität der Oxyde nur von dem mit Sauerstoff verbundenen Radical oder Element ab. Jener erzeugt die elektropositivsten und elektronegativsten Körper (Alkalien und Säuren); er kann nicht in beiden Fällen die Ursache sein und ist es deshalb in keinem Falle[5]).

---

[4]) Lehrb. d. Chemie, Dresden 1827; III., 1. Abth., S. 73. — [5]) Lehrb. d. Chem. III., 1. Abth., S. 76.

Alle chemischen Actionen, also auch die dabei auftretenden Wärme- und Lichterscheinungen, werden nach Berzelius durch Elektricität hervorgebracht, „diese ist die erste Thätigkeitsursache der uns umgebenden Natur[6])“.

Soll ein Körper C die Verbindung AB zersetzen, so dass B frei wird, so muss C eine grössere Menge elektrischer Polarität von A neutralisiren können, als es B thun kann. Ferner tritt nur dann ein doppelter Austausch zwischen AB und CD ein, wenn in AC und BD die elektrischen Polaritäten besser ausgeglichen sind, als sie es vorher waren. Bei derartigen Reactionen nimmt Berzelius wie Berthollet einen Einfluss der vorhandenen Quantität und der Cohäsion auf die resultirenden Erscheinungen an, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass er die Affinität von der Sättigungscapacität unabhängig, als Function der elektrischen Polarität betrachtet.

Diese Theorie wird die Basis der dualistischen Anschaungsweise. Berzelius begründet sie durch folgende Worte[7]):

„Sind die elektrochemischen Ansichten richtig, so folgt daraus, dass jede chemische Verbindung einzig und allein von zwei entgegengesetzten Kräften, der positiven und der negativen Elektricität, abhängt, und dass also jede Verbindung aus zwei durch die Wirkung ihrer elektrochemischen Reaction vereinigten Theilen zusammengesetzt sein muss, da es keine dritte Kraft gibt. Hieraus folgt, dass jeder zusammengesetzte Körper, welches auch die Anzahl seiner Bestandtheile sein mag, in zwei Theile getrennt werden kann, wovon der eine positiv, der andere negativ elektrisch ist. So z. B. ist das schwefelsaure Natron nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium zusammengesetzt, sondern aus Schwefelsäure und Natron, die wiederum in einen positiven und negativen Bestandtheil getrennt werden können. Ebenso kann auch der Alaun nicht als unmittelbar aus seinen Elementen zusammengesetzt betrachtet werden, sondern er ist

---

[6]) Lehrb. d. Chem. III, 1. Abth., S. 77. — [7]) Ibid. S. 79.

als das Product der Reaction zwischen schwefelsaurer Thonerde als negatives Element auf das schwefelsaure Kali als positives Element anzusehen, und so rechtfertigt die elektrochemische Theorie das, was ich über die zusammengesetzten Atome erster, zweiter, dritter Ordnung etc. gesagt habe."

Wie Sie hieraus erkennen, hatte sich Berzelius eine bestimmte Ansicht über die Constitution der Verbindungen gebildet; er ging darin so weit, dass er die unmittelbarste Annahme, die Substanz sei aus ihren elementaren Bestandtheilen zusammengesetzt, für nicht zulässig hielt; er glaubte die Anordnung der Atome in den Verbindungen, hauptsächlich durch die Spaltung, welche sie unter dem Einfluss des elektrischen Stromes zeigten, so genau zu kennen, dass er nur Eine bestimmte Auffassung für möglich hielt.

Als Anhang zu den Verbindungen betrachtet Berzelius die Lösungen, welche er nicht in eine Classe mit ihnen stellt, schon deshalb, weil bei denselben ein Wärmeverbrauch beobachtet wird, dabei also kein elektrischer Ausgleich statthaben kann [8]).

Ehe ich mich zu den weiteren Darlegungen des Berzelius'schen Systems, namentlich zu der interessanten und äusserst wichtigen Methode seiner Atomgewichtsbestimmungen wende, will ich Einiges über die Nomenclatur [9]) und Zeichenlehre [10]) anführen, welche derselbe schon einige Jahre früher vorgeschlagen hatte. Ich kann mich dabei um so kürzer fassen, als die erstere nur eine Vervollkommnung der durch Guyton, Lavoisier, Berthollet und Fourcroy [11]) eingeführten Methode ist, und Ihnen Beides wohl bekannt sein dürfte, ich mich also auf das beschränken kann, was von wesentlicher Bedeutung, ist oder Berzelius' Standpunkt charakterisirt.

Die Körper zerfallen in ponderable und imponderable. Zu den letzteren gehört die Elektricität, der Magnetismus, Wärme und Licht. Die ersteren werden eingetheilt in Ele-

---

[8]) Lehrbuch der Chemie III, 1. Abth., S. 80. — [9]) Journal de Physique LXXIII, 253. — [10]) Essai sur la théorie etc. S. 111. — [11]) Vergl. S. 34.

mente und Verbindungen, Lösungen und Gemenge. Zu den einfachen Körpern rechnet er die Metalle und die Metalloïde. Er gebraucht hier ein Wort, dessen sich schon Erman vor ihm zur Bezeichnung der Alkali- und Erdmetalle bedient hatte[12]); doch erst Berzelius giebt ihm die Bedeutung, die wir ihm noch heute beilegen.

Die Sauerstoffverbindungen heissen entweder Oxyde oder Säuren. Diejenigen Körper dieser Classe, welche weder basische noch saure Eigenschaften haben und verhältnissmässig wenig des negativen Elementes enthalten, werden Suboxyde genannt. Die basischen salzbildenden Sauerstoffverbindungen werden durch Oxyde bezeichnet; bildet ein Element oder Radical zwei Körper dieser Art, so werden diese durch die Endung des Speciesnamens unterschieden, was in der lateinischen Nomenclatur, wie sie Berzelius vorschlägt, sehr leicht ausführbar ist, z. B. oxydum ferrosum (mit geringerem Sauerstoffgehalt) und oxydum ferricum. Schliesslich werden noch die Superoxyde unterschieden, die verhältnissmässig viel Sauerstoff enthalten und reducirt werden müssen, ehe sie Salze bilden.

Interessant ist, was Berzelius über die Verbindungen mit Wasser anführt; dieses kann nach ihm in dreierlei Form mit den Körpern vereinigt vorkommen. Entweder es spielt die Rolle einer Säure, wie in den ätzenden Alkalien, oder die einer Basis, wenn es sich mit Säuren verbindet. In beiden Fällen wird es Hydratwasser genannt und von dem Krystallwasser unterschieden, welches mit den Salzen zusammentritt und aus diesen entfernt werden kann, ohne dass dieselben hierdurch in ihrer Natur wesentlich geändert werden.

Berzelius' Zeichensprache ist ihm originell und hat sich bisher stets als überaus praktisch bewiesen, so dass wir seinen Vorschlag fast ohne Aenderung beibehalten haben. Es wird dabei das Atomgewicht eines Elementes durch den Anfangsbuchstaben seines Namens in lateinischer Sprache dargestellt;

---

[12]) Gilbert, Ann. Physik XLII, 45.

durch Nebeneinandersetzen der Zeichen erhält man die Atome (Atomgewichte) der Verbindungen. Kommen mehrere Atome eines Elementes in diesen vor, so wird die Zahl, welche dies angiebt, rechts oben (oder unten) neben den Buchstaben gesetzt. Eine Ausnahme hiervon machen die sogenannten Doppelatome (zwei Atome eines Elementes, die zusammen vorkommen); bei ihnen wird das Atomzeichen durchstrichen[13]). So z. B. bedeutet $\rlap{-}H = H^2$ zwei Atome Wasserstoff, $\rlap{-}HO = H^2O$ ein Atom Wasser, bestehend aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff etc.

Bei complicirteren Verbindungen werden mehrere Buchstaben von anderen durch das Zeichen + getrennt; die Art der Theilung ist durch die dualistische Ansicht bedingt. Der Kürze wegen wird das Atom Sauerstoff manchmal durch einen Punkt, das Atom Schwefel durch einen senkrechten Strich dargestellt, welche bei Verbindungen über das Zeichen des betreffenden damit verbundenen Elementes gesetzt werden, eine Schreibart, die übrigens jetzt verlassen ist.

Wir wollen es bei diesen Andeutungen bewenden lassen und zu einem weit wichtigeren Gegenstande des Berzelius'schen Systems übergehen, zu der Art, wie er die Anzahl Atome in einer Verbindung bestimmte. Er war der Erste, welcher dabei rein chemischen Thatsachen Rechnung trug. Dalton's Regeln verwirft er vollständig, indem er mit Recht auf ihre Grundlosigkeit hinweist: „Wenn nur eine Verbindung bekannt ist, so liegt doch etwas Willkürliches in der Idee, ohne alle Rücksicht auf die übrigen Verhältnisse dieser Verbindung anzunehmen, dass sie aus einem Atom eines jeden Elementes bestehe[14]).“

Dass übrigens Gesetzmässigkeiten existiren müssen, welche die Anzahl der sich unter einander verbindenden Atome regeln, sucht Berzelius durch folgende Worte zu begründen[15]):

„Könnten sich eine unbegrenzte Anzahl Atome eines Elementes mit unendlich vielen Atomen eines anderen Elementes

---

[13]) Lehrbuch d. Chemie III, 1. Abth., S. 108. — [14]) Ibid. p. 88. — [15]) Essai sur la théorie etc. p. 28.

verbinden, so würden daraus unendlich viele Verbindungen entstehen, die sich in ihrer Zusammensetzung so wenig unterscheiden würden, dass selbst unsere besten Analysen keine Differenz zeigten. Die Ansicht, dass die Körper aus untheilbaren Atomen bestehen, durch deren Aneinanderlagerung die chemischen Verbindungen zu Stande kommen, reicht also noch nicht aus, um die multiplen Proportionen zu erklären; es müssen noch besondere Gesetze bei der Verbindung der Atome obwalten, welche die Zahl der Verbindungen beschränken, und es sind vorzüglich diese Gesetze, von denen die chemischen Proportionen abhängen."

Den ersten Anhaltspunkt findet er in Gay-Lussac's Volumgesetz.

Dies scheint ihm eine unzweideutige Entscheidung der Frage zu gestatten, indem für ihn Atom und Volum bei einfachen Gasen identisch sind. „Wir kennen z. B. mit voller Sicherheit die relative Anzahl von Atomen des Stickstoffs und Sauerstoffs in den Oxydationsstufen des Stickstoffs, die des Stickstoffs und Wasserstoffs im Ammoniak, die des Chlors und Sauerstoffs in dessen Oxydationsstufen u. s. w.[16])." Bei den Gasen findet das Gesetz der multiplen Proportionen seine Bestätigung in der Gay-Lussac'schen Regel; Berzelius kann hier die Zahl der sich unter einander verbindenden Atome zählen, indem er die Volumina misst. Da sich z. B. 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff verbinden, so besteht das Wasser aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff. Er begreift nicht, wie man darin anderer Meinung sein könne, und polemisirt mit Thomson, der in 1 Volumen Wasserstoff nur halb so viele Atome voraussetzt, als im gleichen Raum Sauerstoff.

„Man hat angenommen, das Wasser sei aus 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Wasserstoff zusammengesetzt; da es aber 2 Volume des letzteren Gases auf 1 Volum des ersteren enthält, so schloss man daraus, in dem Wasserstoff und in

[16]) Lehrbuch d. Chemie III, 1. Abth., S. 89.

den brennbaren Körpern überhaupt habe das Volum nur die Hälfte vom Gewichte des Atoms, während im Sauerstoff Volum und Atom dasselbe Gewicht haben. Da dies nur eine willkürliche Annahme ist, deren Richtigkeit nicht einmal geprüft werden kann, so scheint es mir viel einfacher und der Wahrscheinlichkeit angemessener zu sein, dieselbe Beziehung von Gewicht zwischen Volum und Atom in den brennbaren Körpern wie im Sauerstoff anzunehmen, weil Nichts eine Verschiedenheit zwischen denselben vermuthen lässt. Betrachtet man das Wasser als aus 2 Atomen Radical und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt, so fallen die Corpuscular- (Atom-) und Volumtheorie zusammen, so dass ihre Verschiedenheit nur in dem Aggregatzustande, in welchem sie uns die Körper darstellt, besteht [17]."

Es muss hervorgehoben werden, dass Berzelius seine Ansicht über Identität von Volum und Atom nicht auf zusammengesetzte Gase ausdehnt, dass die Atome dieser weder mit den Atomen der Elemente noch unter sich gleichen Raum erfüllen. Dass dem so ist, geht aus Berzelius' Atomgewichtsbestimmungen hervor. Für ihn ist H = 1 = 1 Vol. 1 Atom Wasserstoff, H_2O = 18 = 2 Vol. 1 Atom Wasser, H Ꞓl = 73 = 4 Vol. 1 Atom Salzsäure etc. [18].

Berzelius nimmt eben den von Avogadro und Ampère eingeführten Unterschied zwischen physikalischem und chemischem Atom nicht an, und sucht die Schwierigkeit, welche Dalton bewogen hatte, Gay-Lussac's Gesetz für unrichtig zu erklären, dadurch zu umgehen, dass er die einfachen und zusammengesetzten Gase vollständig von einander trennt.

Selbstverständlich reicht das Volumgesetz nebst den Folgerungen, die Berzelius daraus zieht, nicht aus. Nur zu der Bestimmung der relativen Anzahl von Atomen von sehr

---

[17]) Lehrbuch der Chemie III, 1. Abth. S. 44. — [18]) Freilich nennt er HCl = 36,5 ein Atom Salzsäure und sagt H Ꞓl sei das Doppelatom (s. Lehrb. der Chem.), allein in Wirklichkeit gebraucht er meist die Formel H Ꞓl; ich komme übrigens unten nochmals darauf zurück.

wenigen Verbindungen lässt es sich gebrauchen, und der Gründer des ersten chemischen Systems muss daher noch andere Anhaltspunkte von allgemeinerer Gültigkeit suchen. Er stellt folgende Regeln auf[19]), welche jedoch nur für anorganische Körper gelten sollen.

I. Ein Atom eines Elementes verbindet sich mit 1, 2, 3 etc. Atomen eines anderen Elementes.

Die Grenze giebt er nicht an. Im Jahre 1819 meint er zwar, dass sich selten mehr als 4 Atome eines Elementes mit 1 Atom eines anderen verbinden; später (1828) lässt er diese Beschränkung fallen.

II. Zwei Atome eines Elementes können sich mit 3 oder 5 Atomen eines anderen Elementes vereinigen.

Diese Regel führt ihn zur Discussion der Frage, ob eine Verbindung von 2 Atomen eines Elementes mit 4 oder 6 eines anderen identisch sei oder nicht mit der Zusammensetzung von 1 Atom des ersten mit 2 oder 3 des zweiten Elementes. In seinem Lehrbuche (1828) neigt er sich der letzteren Auffassung zu; damals waren auch schon isomere Körper bekannt.

Ganz ähnlich sind die Verbindungsgesetze zusammengesetzter Atome 1., 2. und 3. Ordnung, doch gelten hier gewisse Einschränkungen, daher rührend, dass, „wenn sich zusammengesetzte Atome verbinden, sie entweder den elektronegativen oder seltener den elektropositiven Bestandtheil gemeinsam haben, und die Verhältnisse, in welchen sich dann diese Atome vereinigen, werden von dem gemeinschaftlichen Elemente in der Weise bestimmt, dass sich die Quantitäten desselben in dem einen Bestandtheile zu den im anderen verhalten wie 1 zu 1, 2, 3, 4, 5, 6 etc., wie 3 zu 2 oder 4, oder schliesslich wie 5 zu 2, 3, 4, $4^1/_2$ und 6.“ [20]).

Es ist interessant zu sehen, in welcher Weise Berzelius mittelst dieser Regeln die in einer Zusammensetzung enthaltene Anzahl von Atomen bestimmt. Als Beispiel wähle ich

---

[19]) Essai sur la théorie etc. p. 30. — [20]) ibid.

die Sauerstoffverbindungen, welche unstreitig von grösster Wichtigkeit sind.

Berzelius glaubt (namentlich durch die Betrachtung der Volumverhältnisse bei Gasen) gefunden zu haben, dass es gewöhnlich der elektronegative Bestandtheil sei, von dem mehrere Atome vorkommen, und die oben erwähnten Regeln gehen dann für den hier zu berücksichtigenden Fall in folgende über[21]:

I. Bildet ein Element oder Radical mehrere Oxyde und verhalten sich die Sauerstoffmengen in denselben einer bestimmten Quantität des anderen Elementes gegenüber wie 1 zu 2, so muss man annehmen, dass die erste Verbindung besteht aus 1 Atom Radical und 1 Atom Sauerstoff, die zweite aus 1 Atom Radical und 2 Atomen Sauerstoff (oder 2 Atome Radical und 4 Atome Sauerstoff). Ist das Verhältniss 2 zu 3, so besteht die erste Verbindung aus 1 Atom Radical und 2 Atomen Sauerstoff, die zweite aus 1 Atom Radical und 3 Atomen Sauerstoff u. s. w.

Dieser Regel zufolge schreibt Berzelius im Jahre 1819 Natron NaO^2 und das Superoxyd NaO^3; ähnlich sind seine Formeln für die anderen Oxyde. Daher kommt es, dass die Atomgewichte, welche er damals für die Metalle aufstellt, doppelt so gross sind, wie die, welche er später (1828) definitiv annimmt[22]. In seinem Lehrbuche macht er nämlich, durch Gründe bewogen, die wir sogleich kennen lernen werden, zu der Regel I. noch folgenden Zusatz[23]:

Ist das Verhältniss der Sauerstoffmengen zweier Verbindungen wie 2 zu 3, so kann auch in der ersten 1 Atom Radical mit 1 Atom Sauerstoff, in der zweiten 2 Atome Radical mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden sein.

---

[21] Essai sur la théorie etc. p. 118. — [22] Jahresbericht über die Fortschritte der physikalischen Wissenschaften von Jacob Berzelius. Aus dem Schwedischen übersetzt von Wöhler 1828, 73. — [23] Lehrb. d. Chemie III, 1. Abth. S. 90.

II. Verbindet sich ein positives Oxyd mit einem negativen, z. B. eine Base mit einer Säure, so ist der Sauerstoff in der letzteren ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von Sauerstoff des ersteren, und diese Zahl ist dann gewöhnlich zugleich die Anzahl der Sauerstoffatome im negativen Oxyd.

Dies sind die beiden einzigen Regeln, welche Berzelius im Jahre 1819 in seiner Theorie der chemischen Proportionen aufstellt. In der Uebersetzung der 2. Auflage seines Lehrbuches (1. deutsche Ausgabe) kommen neue hinzu, hervorgerufen durch Mitscherlich's Entdeckung des Isomorphismus und durch die Beziehungen, welche Dulong und Petit (1819) zwischen den Atomgewichten fester Elemente und ihren specifischen Wärmen gefunden hatten.

Da beide Untersuchungen in Bezug auf Berzelius' Ansichten über die hier hehandelte Frage von grösster Bedeutung sind, so will ich die Resultate dieser Arbeiten hier einschieben und dann erst mit der Darlegung der Atomgewichtsbestimmungen fortfahren.

Dulong und Petit wiesen durch exacte Versuche nach[24]), dass die Producte aus den specifischen Wärmen von Wismuth, Blei, Gold, Platin, Zinn, Silber, Zink, Tellur, Kupfer, Nickel, Eisen, Kobalt und Schwefel in die Atomgewichte dieser Elemente nahezu gleich sind und zogen daraus den Schluss, dass dieser Satz auf alle einfachen Körper Anwendung habe und zur genauen Bestimmung der Atomgewichte führen könne.

Um das Gesetz aufzustellen, hatten Dulong und Petit die Atomgewichte der meisten Metalle im Verhältnisse zu dem des Schwefels nur halb so gross vorausgesetzt, wie sie Berzelius im Jahre 1819 angegeben hatte. Für Schwefel nahmen sie wie Berzelius 201 als Atomgewicht an (O = 100), setzten aber dann Fe = 339, während Berzelius 693 adoptirt hatte. Das Atomgewicht des Silbers war ihrem Gesetze zufolge nur $^1/_4$ von der Berzelius'schen Zahl. Bei Tellur und Kobalt

---

[24]) Annales de Chimie et de Phys. X, 395.

kommen sie zu noch abweichenderen Resultaten, doch verdienen diese kein Zutrauen, da spätere Beobachter (Regnault [25]) und Kopp [26]) andere, besser stimmende Zahlen gefunden haben.

Ich will bei dieser Gelegenheit anführen, dass Neumann im Jahre 1831 gezeigt hat [27]), dass sich Dulong's und Petit's Gesetz auch auf analog zusammengesetzte Verbindungen ausdehnen lässt, d. h. dass die specifischen Wärmen derselben multiplicirt mit ihrem Aequivalentgewicht (wie Neumann sagt) gleiche Producte geben. Der Satz wurde namentlich für die kohlensauren und die schwefelsauren Salze bewiesen.

Ehe ich zu Mitscherlich's interessanten Resultaten übergehe, will ich einige historische Angaben vorausschicken. Für Hauy war die Krystallform (Grundgestalt) ein wesentliches Merkmal zur Bestimmung der Natur eines Körpers, verschiedene Gestalt war für ihn ein Grund, verschiedene Zusammensetzung anzunehmen [28]), was Berthollet bestritt [29]). Gay-Lussac beobachtete 1816, dass Kalialaunkrystalle in einer Ammoniakalaunlösung an Volumen zunehmen, ohne ihre Form zu ändern [30]); sehr interessante Angaben in dieser Beziehung machte auch Beudant [31]), und J. N. v. Fuchs [31a]) weist bereits 1817 auf die Aehnlichkeit der Krystallformen von Arragonit, Strontianit und Cerussit hin. Gehlen behauptet, es sei ihm gelungen, Krystalle von Natronsalpeter in der Form des Kalisalpeters zu erhalten [32]).

Dies waren einzelne Beobachtungen, welche Hauy's Lehre nicht zu erschüttern vermochten und die erst durch Mitscherlich's Entdeckung des Isomorphismus eine Bedeutung erhielten [33]). Dieser stellt 1820 fest, dass die einander

---

[25]) Annales de Chimie et de Phys. (2) LXXIII, 5; ibid. (3) I, 129; IX, 322 etc. — [26]) Ann. der Chemie u. Pharm. Supplementband III, 291. — [27]) Pogg. Ann. Phys. Chem. XXIII, 1. — [28]) Traité de minéralogie. — [29]) Statique chimique I, 433. — [30]) Kopp, Gesch. der Chemie II, 406. — [31]) Annales de Chim. et de Phys. IV, 72; VII, 399; VIII, 5; XIV, 326. — [31 a]) Schweig. Journ. XIX, p. 133. — [32]) Schweigger, Journ. der Chem. u. Phys. XV, 383. Anmerk. — [33]) Annales de Chimie et de Phys. XIV, 172; XIX, 350; XXIV, 264 u. 355.

entsprechenden phosphorsauren und arsensauren Salze mit gleicher Anzahl von Wasseratomen eine gleiche Krystallgestalt besitzen, so dass sogar die secundären Formen übereinstimmen. Man nahm damals schon in beiden Säuren dieselbe Anzahl von Atomen an, und so kam Mitscherlich auf die Idee, dass es die Gleichheit der atomistischen Constitution sei, welche die Identität der Form zur Folge habe. Und wirklich gelang es ihm, diesen Satz durch eine Reihe von Thatsachen zu bestätigen. Er nannte Körper, die in correspondirenden Verbindungen gleiche Krystallgestalt zeigen und die in solchen zusammen krystallisiren können, sich also nach unbestimmten Proportionen vertreten, isomorph, und zeigte den Isomorphismus der Selensäure und der Schwefelsäure, den von Magnesia, Zinkoxyd, Nickeloxydul, Eisenoxydul etc. in ihren neutralen schwefelsauren Salzen etc.; den von Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd; ausserdem wies er auch nach, dass Beudant's Beobachtung, nach welcher Eisenvitriol und Zinkvitriol, zwei Salze von verschiedenem Wassergehalte und verschiedener Krystallform, zusammen krystallisiren, darauf beruht, dass der Wassergehalt der einen Verbindung geändert und gleich der der anderen werde.

Andere Forscher haben Mitscherlich's Satz durch viele Beobachtungen bestätigt [34]), so dass man in jener Zeit einen grossen Werth auf die Krystallgestalt der Körper legte und in ihnen ein vorzügliches Mittel zu besitzen glaubte, Aufschluss über die atomistische Constitution derselben zu erhalten. Namentlich war es Berzelius, der, sogleich die Tragweite der grossen Entdeckung erkennend, sie für den Ausbau seines Systems verwandte. Der Isomorphismus führte ihn zu folgender Regel [35]):

III. Wenn ein Körper isomorph mit einem anderen Körper ist, in welchem man die Anzahl der Atome kennt, so wird dadurch die Anzahl von Atomen in beiden be-

---

[34]) Literatur im Artikel „Isomorphismus", im Handwörterbuch der Chemie, herausgegeben von Liebig, Poggendorff & Wöhler. In dem Artikel „Isomorphie" der zweiten Auflage dieses Handwörterbuchs geht Arzruni namentlich auf die neuere Entwickelung der Lehre vom Isomorphismus ein. — [35]) Lehrbuch der Chemie III, 1. Abth. S. 91.

kannt, weil die Isomorphie eine mechanische Folge der Gleichheit in der atomistischen Construction ist.

Von diesen Regeln geleitet, sucht Berzelius die in einer Verbindung enthaltene Anzahl von Atomen zu ermitteln, aus welcher er dann die Atomgewichte ableiten kann. Er ist sich klar bewusst, dass seine Regeln zu einer entscheidenden Bestimmung in vielen Fällen nicht führen können, und dass dieselben eigentlich nur bei gasförmigen Elementen unzweideutige Resultate geben. Aber gerade weil er weiss, auf welch schwankendem Boden er sich bewegt, verfährt er mit der grössten Vorsicht, und es ist bewunderungswürdig, wie er oft durch feinen Tact geleitet, da das Richtige trifft, wo ihm fast jeder Anhalt fehlt.

Für die Oxyde construirt sich Berzelius eine Reihe, welche ihm die relativen Mengen von Sauerstoff angiebt, mit denen sich gewisse Gewichte der Metalle verbinden. Er braucht dabei nicht für jedes Metall eine solche Reihe aufzustellen; indem er Mitscherlich's Gesetz zu Hülfe nimmt, kann er die Oxydationsstufen, die einem Elemente fehlen, durch die eines isomorphen ersetzen.

Die Reihe ist[36]):

	rel. Sauerstoffmenge
Kupferoxydul	1
Kupferoxyd, Eisenoxydul etc.	2
Eisenoxyd, Manganoxyd, Mennige etc.	3
Braunes Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd etc.	4
Mangansäure etc.	5

Ich lasse eine ähnliche aber richtigere Zusammenstellung vom Jahre 1835 folgen[37]):

Kupferoxydul	1
Kupferoxyd, Eisenoxydul etc.	2
Eisenoxyd, Manganoxyd etc.	3
Braunes Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd etc.	4
Salpetersäure, Chlorsäure etc.	5
Ueberchlorsäure, Uebermangansäure etc.	7

[36]) Lehrb. d. Chem. III, 1. Abth. S. 97. — [37]) Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. V. S. 89.

In den hier angeschriebenen Verbindungen nimmt Berzelius 1, 2, 3, 4, 5 (und 7) Atome Sauerstoff an; er macht also die möglichst einfachste Voraussetzung. Es handelt sich dann nur noch um die Bestimmung der Anzahl von Atomen des Radicals oder Elements, welche mit dem Sauerstoff verbunden sind. Seine Reihe giebt darüber keinen Aufschluss, und er sucht deshalb nach anderen Anhaltspunkten. Die natürlichst scheinende Annahme von 1 Atom Radical, die er 1819 gemacht hatte, verwirft er jetzt, da sie ihn zu Atomgewichten führt, die nicht mit Dulong's und Petit's Gesetz in Uebereinstimmung stehen. Er erreicht eine solche (mit Ausnahme für Silber, Tellur und Kobalt) dadurch, dass er zwei Atome des betreffenden Elementes in den Verbindungen voraussetzt und erhält für die Oxydationsstufen der meisten Metalle folgende Reihe:

$$R_2O, RO, R_2O_3, RO_2, R_2O_5, (R_2O_7),$$

oder auch $\text{Ꞧ}O, RO, \text{Ꞧ}O_3, RO_2, \text{Ꞧ}O_5, (\text{Ꞧ}O_7)$,

indem er statt R_2O_2: RO und statt R_2O_4: RO_2 schreibt.

Berzelius hebt mehrere Gründe hervor, die ihm für die Richtigkeit seiner Wahl zu sprechen scheinen: die am häufigsten vorkommenden Oxyde, wie Kupferoxyd, Magnesia, Kalk etc. erhalten die einfachste Formel RO; ferner lassen sich die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und des Chlors, bei denen er die Anzahl der Atome aus den Volumen kennt, hier einpassen. Deshalb hält er die Reihe für eine allgemein verbreitete, nennt sie Stickstoffreihe und stellt ihr die Schwefelreihe gegenüber.

Die relativen Mengen von Sauerstoff, die sich mit Schwefel verbinden, findet Berzelius zu 1, 2, 2½ und 3. Er schreibt deshalb die Oxydationsstufen dieses Elementes: SO, SO_2, S_2O_5 und SO_3. In die Schwefel- und Stickstoffreihe sucht er so viel als möglich alle Sauerstoffverbindungen einzuordnen, nimmt z. B. die Formel der Kieselsäure zu SiO_3 entsprechend der Schwefelsäure an, was später zu vielen Discussionen Veranlassung gegeben hat.

Die Schwefelverbindungen (Sulfüre) werden den Sauerstoffverbindungen analog zusammengesetzt betrachtet. Den Schwefelwasserstoff schreibt er $\text{Ħ}S$, weil das Wasser $\text{Ħ}O$ ist.

Bei den Atomgewichten, die Berzelius hieraus berechnet, geht er von O = 100 aus, doch will ich, um eine Vergleichung mit früheren und späteren Angaben zu ermöglichen, und da es nur auf die relative Grösse der Zahlen ankommt, seine Werthe auf das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit berechnet angeben [38]).

		Atomgewichte für H = 1	Neueste Atomgewichte
Arsen	As	75,33	74,90
Calcium	Ca	41,03	39,9
Chlor	Cl	35,47	35,37
Eisen	Fe	54,36	55,9
Jod	J	123,20	126,5
Kohlenstoff	C	12,25	12
Mangan	Mn	57,02	54,8
Natrium	Na	46,62	23,0
Phosphor	P	31,43	31,0
Quecksilber	Hg	202,86	199,8
Sauerstoff	O	16	15,96
Schwefel	S	32,24	31,98
Silber	Ag	216,61	107,66
Silicium	Si	44,47	28
Stickstoff	N	14,18	14,01

Ehe ich die Betrachtungen über Berzelius' System schliesse, will ich noch Einiges über die Formeln von Salzsäure und Ammoniak angeben. Die Atome dieser Verbindungen werden H Cl und NH_3 [39]) und zeigen uns also, dass Berzelius nicht in allen Fällen die Begriffe Atom und Aequivalent identificirte, obgleich er die Namen für einander gebraucht. Man könnte freilich diese Ausnahme als nicht bestehend betrachten, da meist nur die Doppelatome H Ɇl und NH_3

[38]) Berzelius' Jahresbericht 1828, 73; dort finden sich die Zahlen auch auf H = 1 berechnet. — [39]) Lehrbuch der Chemie 3. Aufl. II, 187 u. 344.

benutzt werden. Es ist natürlich schwer, sich über die Ansichten eines nicht mehr Lebenden genau Rechenschaft zu geben, jedenfalls muss man dabei die verschiedenen Epochen berücksichtigen. So glaube ich denn, dass Berzelius anfangs (bis zum Jahr 1830 etwa) gesucht hat, das Volumgesetz so weit als möglich (auch auf Verbindungen unter einander) auszudehnen, und dass dieses mit ein Grund war, für Salzsäure und Ammoniak die Formeln $H\,Cl$ und $N\,H_3$ anzunehmen, dass er aber später namentlich durch Dumas' Untersuchungen veranlasst [40]), diesem Gesetz weit weniger Zutrauen schenkte und es auch nur auf permanente (und einfache) Gase anwendete [41]). Er ward dann nicht mehr gehindert, an eine Uebereinstimmung zwischen Aequivalent und Atom auch bei diesen Körpern zu glauben und gebrauchte nur noch die Formeln H Єl und $N\,H_3$.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass Berzelius die Trennung zwischen physikalischem und chemischem Atom nicht zugiebt, wodurch er einen wesentlichen Unterschied zwischen Elementen und Verbindungen schafft. Die Atome der einfachen Gase nehmen nach ihm im Allgemeinen die Hälfte (oder ein Viertel) des Raumes ein von den Atomen der zusammengesetzten. Während Gleichheit im Verhalten gegen Druck und Temperaturveränderungen Grund genug war, in gleichen Volumen Wasserstoff und Sauerstoff dieselbe Anzahl von Atomen vorauszusetzen, war dieselbe Ursache nicht genügend, um dieselbe Folgerung bei Chlor und Chlorwasserstoff nach sich zu ziehen. Darin lag eine Inconsequenz, welche freilich insofern keine Bedeutung hatte, als die nächsten hierhergehörigen Versuche dem Volumgesetz eine allgemeine Anwendung abzusprechen schienen.

Das chemische Gebäude, welches Berzelius errichtet hatte, und wie es Ende der zwanziger Jahre vollendet dastand (für die anorganischen Körper) war ein bewunderungswürdiges. Wenn man auch nicht behaupten kann, dass die Grundideen

---

40) Annales de Chimie et de Phys. (2) XLIX, 210; L, 170. — 41) Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, V, 82.

des Systems ausschliesslich von ihm herrühren, wenn er auch Lavoisier, Dalton, Davy und Gay-Lussac Vieles zu danken hatte, so war er es doch gewesen, der diese Ideen und Theorien zu einem harmonischen Ganzen verwebt und vieles Originelle zugefügt hatte; seine elektrochemische Hypothese hatte zwar Berührungspunkte mit der von Davy, war aber trotzdem wesentlich verschieden. Von Berzelius rührt ausserdem die erste ziemlich allgemein anwendbare Methode der Atomgewichtsbestimmung her, welche so ausserordentliche Dienste leistete, dass sie eine Feststellung dieser für die Chemie höchst wichtigen Zahlen ermöglichte, die nur in wenigen Fällen der Veränderung bedurfte.

So werden Sie es begreiflich finden, dass Berzelius' System zum herrschenden und sein Urtheil maassgebend wurde. Die Publication des Jahresberichtes, welcher 1821 begann und nicht nur berichtend, sondern auch kritisch gehalten war, trug dazu bei, seinen Einfluss zu vermehren. Daher haben die Ideen Anderer nur ein untergeordnetes Interesse, doch will ich Ihnen die Ansichten einiger Zeitgenossen mittheilen, um hierdurch eine bessere Charakteristik jener Zeit zu erreichen.

In England war man über Dalton's Atom und Wollaston's Aequivalentbegriff noch nicht hinausgekommen. Nur wenig von grosser Bedeutung war dort inzwischen geleistet worden. Das Einzige, was ich davon anführen will, ist die Prout'sche Hypothese, die zu mancherlei Discussionen Veranlassung war.

Im Jahre 1815 glaubte Prout nachweisen zu können, dass die Atomgewichte der gasförmigen Elemente ganze Multiplen sind von dem des Wasserstoffs [42]). So ausgesprochen scheint der Satz von geringer Bedeutung zu sein; er gewinnt dadurch an Interesse, dass, wenn man ihm eine allgemeine Anwendbarkeit zugesteht, er fast nothwendig dazu führt, eine Urmaterie anzunehmen, durch deren verschiedene Vertheilung im Raume die mannigfaltigen Eigenthümlichkeiten der Körper erklärt

---

[42]) Thomson, Annals of phil. VI, 321.

werden. Thomson[43]) machte es sich zur Aufgabe, den Prout'schen Satz auf alle Elemente auszudehnen und führte zu diesem Zwecke eine grosse Zahl von Atomgewichtsbestimmungen aus. Seine Resultate sind übrigens werthlos, wie ihm Berzelius etwas derb vorhält[44]).

In späterer Zeit ist die Prout'sche Hypothese von Dumas wieder aufgegriffen worden[45]), nachdem es sich gezeigt hatte, dass eine genauere Feststellung jener Zahlen zu ihren Gunsten sprach. Namentlich die Atomgewichte der bestbekannten Elemente, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, (Chlor?), Brom, Jod etc. schienen damit in Uebereinstimmung; doch hat Stas durch seine Versuche, in welchen das Höchste an Genauigkeit und Vollkommenheit erreicht wurde, nachgewiesen[46]), dass die Hypothese selbst für die Elemente, welche sich ihr unterzuordnen schienen, in keinem Falle strenge Gültigkeit hat und nur als Annäherung gelten kann.

Die neuerdings durch Newlands, L. Meyer und besonders durch Mendelejeff begründete überaus wichtige Theorie der periodischen Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von der Grösse ihrer Atomgewichte kann erst in einer späteren Vorlesung besprochen werden.

In Frankreich wurde das Volumgesetz in seiner weitesten Ausdehnung die Basis der Atombetrachtungen. Namentlich war es Dumas, der in dieser Beziehung eine sehr entschiedene Stellung einnahm. Er weist nach, dass der Aequivalentbegriff als Basis eines Systems nicht zu brauchen sei, schon weil derselbe seine Bedeutung verliert, wenn man ihn weiter als auf Säuren, Basen und sonst einander sehr ähnliche Verbindungen (Oxyde und Sulfüre) ausdehnt, und dass er namentlich dann ganz unbestimmt wird, wenn man Aequivalent mit Verbindungsgewicht zu identificiren sucht[47]), da sich sehr viele Körper

---

[43]) An attempt to establish the first principles of Chemistry by experiment. — [44]) Berzelius, Jahresbericht II, 39. — [45]) Annales de Chim. et de Phys. (3) LV, 129. — [46]) Recherches sur les lois des proportions chimiques etc., Bruxelles 1865, et Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques 1860. — [47]) Dumas, Handbuch der Chemie, aus dem Franz. übersetzt. Nürnberg 1830.

in mehreren Verhältnissen verbinden können. So z. B. sind im Kupferoxydul 8 Theile Kupfer mit 1 Theil Sauerstoff vereinigt, im Kupferoxyd dagegen sind auf 8 Theile Kupfer 2 Theile Sauerstoff enthalten. Hieraus berechnet sich das Aequivalent (Verbindungsgewicht) des Kupfers, das des Sauerstoffs als Einheit genommen, zu 8 oder zu 4.

Einen sicheren Anhalt glaubt Dumas in den Atombetrachtungen zu finden, bei denen er die Avogadro'sche Hypothese zu Grunde legt. Er nimmt an, dass in gleichen Räumen aller Gase (bei gleicher Temperatur und demselben Druck) eine gleiche Anzahl (physikalischer) Atome enthalten ist. Diese sind aber chemisch noch theilbar. „Wir nennen Atome die Gruppe chemischer Theilchen, welche in den Gasen isolirt existiren. Die Atome der einfachen Gase enthalten eine gewisse Zahl von Theilchen, die uns unbekannt ist[48]." Das Verhältniss der Dichtigkeiten der Gase giebt Dumas das Verhältniss ihrer Atomgewichte. Bei der Feststellung der Atomgewichte fester Elemente bedient sich derselbe der von Dulong und Petit gegebenen Regel, welche er demnach als für Gruppen chemisch kleinster Theilchen, wie wir heute sagen, Molecüle, gültig betrachtet. Ausserdem benutzt er zu demselben Zwecke das specifische Gewicht flüchtiger Verbindungen, indem er Annahmen nach Analogie über die Volumverhältnisse der darin enthaltenen unbekannten elementaren Gase macht. So findet er das Atomgewicht des Schwefels aus der Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffs, das er, dem Wasser ähnlich, aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Schwefeldampf bestehend annimmt; das des Phosphors aus dem Phosphorwasserstoff, welcher wie das Ammoniak constituirt sein soll. Bemerkenswerth ist seine Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs. Er leitet sie aus dem specifischen Gewicht von Aethylen und Grubengas ab. In dem letzteren nimmt er (wie auch Gay-Lussac schon früher) auf 1 Volum Kohlendampf 2 Volume Wasserstoff an; in dem ersteren gleiche Volume

---

[48]) Dumas, l. c. I, 37.

beider und findet so das Atomgewicht des Kohlenstoffs halb so gross, wie Berzelius es bestimmt hatte, nämlich 6, wenn das des Wasserstoffs gleich 1 gesetzt wird. Im Allgemeinen sind aber die Werthe, welche er den Atomgewichten der besser bekannten Elemente beilegt, gleich denen von Berzelius. Ausnahmen davon bilden Quecksilber, Silicium etc. Die Gewichte der chemisch kleinsten Theilchen giebt Dumas nicht an.

Berzelius bekämpfte die Grundlagen des eben betrachteten Systems, so nahe sie auch mit den seinigen verwandt waren [49]). Brüche von Atomen anzunehmen, meint er, sei widersinnig, und früher sei es gebräuchlich gewesen, Hypothesen aufzugeben, sobald sie ad absurdum führten. Ueberhaupt steht Dumas mit seinen Ansichten vereinzelt; er hätte aber vielleicht trotzdem an denselben festgehalten, wenn er nicht selbst Thatsachen gefunden hätte, welche ihn die Richtigkeit der Avogadro'schen Hypothese bezweifeln liessen.

Dumas war nicht nur ein geistreicher Kopf, er war auch ein vortrefflicher Experimentator, und da er die Dichtigkeiten von Gasen und Dämpfen als Grundlage seiner Atomtheorie gewählt hatte, so glaubte er, die Kenntniss derselben vermehren zu müssen. Es gelingt ihm, eine Methode auszuarbeiten, um derartige Bestimmungen bei hohen Temperaturen auszuführen, und er benutzt sie zur Feststellung der specifischen Gewichte von Jod, Phosphor, Schwefel, Quecksilber etc. [50]). Seine Resultate, von welchen er eine Bestätigung seiner Ansichten erwartete, führen ihn zum Aufgeben derselben. Er findet die Dichte des Phosphors doppelt, die des Schwefels drei Mal so gross, als er sie früher angenommen, während das specifische Gewicht des Quecksilberdampfes nur die Hälfte von dem ist, was er vermuthet hatte. Angesichts dieser Thatsachen fängt er an zu zweifeln, ja er „erklärt, dass selbst die einfachen Gase in gleichen Volumen nicht dieselbe Anzahl chemischer Atome enthalten". Nach ihm kann man freilich

---

[49]) Berzelius, Jahresbericht VII, 80. — [50]) Annales de Chimie et de Phys. XXXIII, 337; XLIV, 288; XLIX, 210; L, 170.

noch immer voraussetzen, „dass in gleichen Räumen aller Gase eine gleiche Zahl molecularer oder atomer Gruppen vorhanden seien. Es ist dies aber nur eine Hypothese, die nicht nutzbringend werden kann [51])". Dumas muss zugeben, dass Gay-Lussac's Gesetz, wenn man es, in der Art, wie er gethan, zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet, falsche Resultate liefert. Er glaubt deshalb, dass es zu diesen nicht zu gebrauchen ist, und verlässt jetzt Avogadro's Hypothese.

Auch Berzelius kann nun nicht mehr die Identität von Volum und Atom bei elementaren Gasen aufrecht erhalten, er muss seinen Satz auf die nicht condensirbaren elastischen Flüssigkeiten beschränken [52]). Sie werden mir selbst zugestehen, dass das Gesetz so ausgesprochen keiner grossen Anwendung fähig, ja mehr als unzureichend war für die Atomgewichtsbestimmungen der meisten Elemente. Wie stand es aber mit den übrigen Anhaltspunkten? Dulong's und Petit's Hypothese war auch nicht von ausnahmsloser Gültigkeit, wie ich schon bemerkte. Die Zahlen, welche daraus für Silber, Kobalt und Tellur abgeleitet waren, standen nicht im Einklang mit Berzelius' Bestimmungen, mit der Atomgrösse, wie sie chemische Analogien und der Isomorphismus verlangten. Auch sie war also strengen Anforderungen gegenüber nicht haltbar. Es blieb noch Mitscherlich's Gesetz, und von diesem glaubte auch die Mehrzahl der Chemiker, dass es einen untrüglichen Schluss auf die atomistische Constitution erlaube. Andere Stimmen wurden aber laut, welche einen Zweifel enthielten, besonders nachdem Mitscherlich gezeigt hatte, dass es dimorphe Substanzen giebt, Körper, welche in zwei Krystallformen auftreten können [53]). Man machte darauf aufmerksam, wie der Dimorphismus beweise, dass die Gestalt der Körper nicht allein durch die Anzahl ihrer Atome bedingt sei [54]).

So blieb denn von allen physikalischen Gesetzen, welche zur Atomgewichtsbestimmung hätten verwendet werden können,

---

[51]) Leçons sur la philosophie chimique p. 268 et 270. — [52]) Siehe S. 100. — [53]) Annales de Chimie et de Phys. (2) XXIV, 264. — [54]) ibid. (2) L, 171.

keines, auf welches man volles Zutrauen hatte. Der Begriff Atom wurde deshalb als etwas Unsicheres, Hypothetisches angesehen, man glaubte sich mit dem Verbindungsgewicht oder Aequivalent begnügen zu müssen, welches letztere zudem durch Faraday's elektrolytisches Gesetz [55]) eine neue Stütze erhalten hatte. So finden wir denn am Ende der dreissiger Jahre die atomistische Theorie, das Glänzendste, was die Chemie geleistet hatte, von den meisten Chemikern als einen überwundenen, zu hypothetischen Standpunkt verlassen. Eine neue Schule war entstanden, welche Wollaston's Aequivalent adoptirt hatte und Berzelius' System mit Erfolg zu verdrängen suchte.

An der Spitze dieser Richtung steht L. Gmelin, dessen Ansichten von um so grösserer Bedeutung sind, als er sie in seinem vortrefflichen Handbuche niederlegte, das schon seiner Vollständigkeit wegen sehr verbreitet ist.

Für Gmelin existirt kein strenger Unterschied zwischen Gemengen und Verbindungen und dadurch beweist er, dass er nicht an die reale Existenz von Atomen glaubt. Nach ihm sind zwei Stoffe, besonders wenn sie eine schwache Affinität zu einander haben, in unendlich vielen Verhältnissen verbindbar; je grösser aber die Verwandtschaft ist, desto mehr tritt das Bestreben hervor, sich nur in wenigen Proportionen zu vereinigen [56]). Diese stehen dann unter einander in einfachen Beziehungen. „Man kann daher einem jeden Stoff ein gewisses Gewicht beilegen, nach welchem er sich mit bestimmten Gewichten anderer Elemente verbindet. Dieses Gewicht ist die stöchiometrische Zahl, das chemische Aequivalent, das Mischungsgewicht oder Atomgewicht u. s. w. Die Verbindungen sind nach einem solchen Verhältniss zusammengesetzt, dass ein Mischungsgewicht des einen Stoffes mit $1/4$, $1/3$, $1/2$, $2/3$, $3/4$, 1, $1 1/2$ 2, $2 1/2$, 3, 4, 5, 6, 7 oder mehr Mischungsgewichten des anderen vereinigt ist.“ Gay-Lussac's Gesetz

---

[55]) Exper. Researches Ser. III, §. 377, Ser. VII, §. 783 u. ff. 1833. — [56]) Handbuch der theoretischen Chemie, 2. Aufl., 1821.

heisst nach Gmelin: „Es verbindet sich 1 Maass eines elastisch flüssigen Stoffes mit 1, $1\frac{1}{3}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, $3\frac{1}{2}$ und 4 Maass des anderen.“

Seine Aequivalententafel werden Sie alle kennen. Es war H = 1, O = 8, S = 16, C = 6 etc. Wasser wurde HO geschrieben, und man suchte überhaupt durch Einfachheit der Formeln das zu ersetzen, was sie an Idee und Inhalt verloren hatten. Die Chemie sollte nur noch beobachtende, fast nur beschreibende Wissenschaft sein. Geschicklichkeit im Experimentiren war Alles, was man verlangte, die Speculation wurde als gefahrvoll verbannt.

Dahin also war es gekommen: die anorganische Chemie im Verein mit der Physik hatten den Atombegriff nicht aufrecht erhalten können. Meine Aufgabe in den nächsten Vorlesungen wird es sein, Ihnen zu zeigen, wie derselbe durch die organische Chemie wieder in die Wissenschaft eingeführt wurde.

Siebente Vorlesung.

Die organische Chemie im Anfang ihrer Entwickelung. — Versuche, die Elementarbestandtheile organischer Verbindungen zu bestimmen. — Isomerie und Polymerie. — Ansichten über Constitution. — Radicaltheorie.

Heute werde ich versuchen, Sie mit der Entwickelung der organischen Chemie vertraut zu machen. Ich habe dies absichtlich bisher verschoben, weil ich sie im Zusammenhange betrachten wollte, weil sie in den drei ersten Jahrzehnten unseres Jahrhunderts so gut wie keinen Einfluss auf die Ausbildung der Theorien im Allgemeinen hatte, und weil die Ansichten, welche die Grundlage der anorganischen Chemie bilden, anfangs keiner Anwendung auf den organischen Theil unserer Wissenschaft fähig schienen. So sehen wir Berzelius die Lehre von den organischen Verbindungen im Jahre 1828 noch gesondert von den übrigen behandeln. Die elektrochemische Theorie, das Gesetz der multiplen Proportionen, das Volumgesetz schienen die Körper aus dem Thier- und Pflanzenreiche nicht zu beherrschen; diese waren der Lebenskraft unterworfen, deren Wesen vollständig unbekannt und geheimnissvoll blieb. Erst nachdem das Studium der organischen Chemie die Geister mehr an sich zog, wurde es möglich, auch auf diesen Theil unserer Wissenschaft die Gesetzmässigkeiten auszudehnen, welche für die anorganischen Körper maassgebend waren. Die Anschauungen und Hypothesen, zu welchen die Untersuchung der besser bekannten Substanzen geführt hatten,

sollten nun bei dem jüngeren Theile der Wissenschaft verwerthet werden; namentlich war es der Dualismus, welcher jetzt auch in der organischen Chemie eingeführt wurde.

Schon Lavoisier, wie Sie wissen, hatte angenommen, dass die Säuren aus Sauerstoff und einer Basis bestehen, dass die letztere bei anorganischen Verbindungen ein Element, bei organischen aber ein zusammengesetztes Radical sei. Dieses Wort war nicht verloren gegangen. Die chemische Nomenclatur war darauf gebaut, und Berzelius' Dualismus war eine glückliche Erweiterung desselben. Alle Beobachtungen schienen damit zu harmoniren; die Salze, die damals best bekannte Körperclasse, entstehen aus Säure und Base, sie lassen sich wieder in diese Bestandtheile zerlegen. Warum sollte man nicht versuchen, in ähnlicher Weise auch die organischen Verbindungen zusammengesetzt anzusehen? Da die letzteren (nach der damaligen Ansicht) mindestens aus drei Elementen bestanden, so musste eine einfache Theilung doch den einen Theil zusammengesetzt liefern. So ward die organische Chemie die „Chemie der zusammengesetzten Radicale". Dabei behielt man für dieses Wort die ursprüngliche Definition bei: Radical war der von Sauerstoff befreite Rest eines Körpers, der, wie man hinzusetzte, die Rolle eines Elementes spielte. Wöhler und Liebig haben diesen Begriff umgestaltet; in ihrer bewunderungswürdigen Arbeit über das Bittermandelöl und die damit verwandten Verbindungen haben sie nachgewiesen, dass in diesen Substanzen eine sauerstoffhaltige Gruppe angenommen werden kann, welche bei den meisten Reactionen unverändert bleibt, sich also wie ein einfacher Körper verhält, und den sie deshalb das Radical des Bittermandelöls nannten.

Hierdurch war der erste grosse Schritt geschehen; die organische Chemie war selbstständig geworden; sie hatte sich von den Fesseln, welche man ihr angelegt hatte, befreit; sie hatte aus sich heraus, wenn auch nicht einen Begriff geschaffen, so doch einem früher schon vorhandenen eine neue, grössere Bedeutung gegeben. Von jetzt an geht sie ihren eigenen

Weg und kehrt sich nicht mehr an die Einschränkungen, welche man ihr auferlegen wollte. Das so harmonische Gebäude der Chemie leidet darunter wesentlich; alle Anstrengungen werden gemacht, um es den neuen Ideen anzupassen — allein umsonst, der Bruch ist unvermeidlich. Die junge Wissenschaft, sich ihrer Kraft sehr wohl bewusst, wagt es, am Fundamente zu rütteln und trotz Balken und Stützen fängt der Bau an zu schwanken. Der Angriff auf die elektrochemische Theorie führte zu einem erbitterten Kampfe zwischen den Vertretern derselben, Berzelius an der Spitze, und den Anhängern der Substitutions- oder Typentheorie, welcher von letzteren glorreich bestanden wurde, und zu einer vollständigen Trennung zwischen organischer und anorganischer Chemie führte. Wenigstens suchte man in dieser die Abhängigkeit der chemischen von den elektrischen Kräften noch wie früher beizubehalten, während die neuesten Thatsachen im Gebiete der organischen Chemie damit unverträglich schienen. So zerfiel denn unsere Wissenschaft von Neuem in zwei Disciplinen, und die Principien, welche in der einen maassgebend waren, wurden von der anderen verworfen.

Mit dem Verlassen der elektrochemischen Hypothese war gleichzeitig die Radicaltheorie aufgegeben worden; sie entbehrte jetzt der inneren Nothwendigkeit und war auch in der aufgestellten Form nicht mehr ausreichend. Man hatte Vieles als unbrauchbar über Bord geworfen, und es ist daher keineswegs unberechtigt, wenn wir nach den Grundlagen fragen, welche den Vertretern der neuen Schule blieben. Die Ansichten über Erhaltung des Typus, über Substitution, gewiss sehr werthvoll zum Verständniss mancher Reactionen, konnten doch schwerlich als Basis eines vollständigen Systems benutzt werden. Allein unter den Trümmern, welche nach der Räumung des Schlachtfeldes auf diesem gefunden wurden, war ein Kleinod; während des Streites nur wenig beachtet, konnte es jetzt, wo es sich nicht mehr darum handelte, alte Ansichten zu verdrängen, sondern neue an ihre Stelle zu setzen, von grosser Bedeutung werden. Die atomistische Theorie, von

Vielen verachtet, von Manchen vergessen, sollte wieder im ersten Glanze erstehen; freilich bedurfte es dazu harter Kämpfe. Es mussten zur Bestimmung der Atomgrösse neue Anhaltspunkte gewonnen werden. Gerhardt namentlich war es, der die Nothwendigkeit hervorhob, vergleichbare Mengen für dieselben festzustellen. Woher aber den Maassstab nehmen? Liebig's mehrbasische Säuren und Dumas' Substitution hatten den Chemikern endlich den Unterschied zwischen Atom und Aequivalent kennen gelehrt; von letzterem konnte also keine Rede mehr sein. Man griff zu Avogadro's Hypothese zurück, allein sie zeigte sich noch nicht genügend; chemische Gründe waren nöthig, um die Chemiker zu überzeugen. Gerhardt, von Laurent sehr wesentlich unterstützt, bemühte sich vergeblich, endgültige Beweise für die Richtigkeit seiner Ideen beizubringen. Da erschienen Williamson's Untersuchungen; sie gaben den Gedanken, welche Gerhardt vorgeschwebt hatten, einen realen Boden; der geistvolle englische Forscher hatte den Weg gezeigt, der nach ihm vielfach eingeschlagen wurde und eine directe Vergleichung der in Reaction tretenden Grössen erlaubte. So entstand der Begriff des chemischen Molecüls, der in Gerhardt's jetzt rasch zur Anerkennung gelangendem Systeme seinen formalen Ausdruck in der Typentheorie fand.

Lassen Sie mich diesen Ueberblick hiermit beschliessen; ich habe Ihnen in allgemeinen Umrissen die verschiedenen Phasen der Entwickelungsgeschichte angedeutet; ich will hoffen, dass es Sie interessiren wird, auch die Einzelheiten derselben kennen zu lernen.

Schon Lemery in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts trennte die organische Chemie von der anorganischen. Er schied die Körper je nach ihrem Vorkommen in drei Classen: in mineralische, animalische und vegetabilische[1]). Die Phlogistiker beschäftigten sich hauptsächlich mit der ersten

[1]) Kopp, Gesch. d. Chemie IV, 241.

Gruppe. Scheele freilich verdient als Entdecker einer ganzen Reihe organischer Körper genannt zu werden[2]). Lavoisier glaubte, dass die Verbindungen dieser Classe aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, Berthollet wies den Stickstoffgehalt in den Substanzen animalischen Ursprunges nach[3]); später lernte man einsehen, dass alle Elemente an organischen Zusammensetzungen Theil nehmen können, dass aber der Kohlenstoff niemals fehlen darf[4]).

Es ist schwer zu sagen, was man im Anfange dieses Jahrhunderts unter organischen Körpern verstand; man rechnete natürlich in diese Classe alle in dem Organismus vorkommenden Substanzen. Allein aus diesen waren so viele andere Verbindungen dargestellt worden, deren Stelle im Systeme doch auch bestimmt werden musste, und bei denen es oft der Willkür anheim fiel, zu welcher Gattung man sie zählte. Die Einfachheit in der Zusammensetzung war oft ein Grund zur Einreihung in die anorganische Chemie. Bei manchen Substanzen hatte man mit der Zeit die Ansicht über ihre Natur geändert, so bei den Cyanverbindungen, die zuerst zu den organischen und dann zu den anorganischen Körpern gezählt wurden. Wo es ging, hielt man Lavoisier's Idee aufrecht, nach welcher in den organischen Substanzen die mit Sauerstoff verbundene Basis oder das Radical aus mehreren Elementen besteht, was später Liebig's Definition: die organische Chemie ist die Chemie der zusammengesetzten Radicale, hervorgerufen hat.

Das Studium der hierher gehörigen Verbindungen blieb beträchtlich hinter dem der anderen zurück. Der Grund lag theils in der leichten Veränderlichkeit dieser Classe von Körpern, also in der grösseren Schwierigkeit, die sich ihrer Isolirung entgegensetzte, theils auch in dem Mangel an analytischen Methoden für dieselben. Im Anfange dieses Jahrhunderts, als die qualitative Analyse schon einen sehr hohen Grad von Genauigkeit erreicht, sogar die quantitative Methode schon vortreffliche Vertreter in Proust,

---

[2]) Siehe p. 11. — [3]) Journ. de Phys. XXVIII, 272, 1786. — [4]) Gmelin, Handbuch der Chemie, 4. Aufl. IV, 3.

Klaproth und Vauquelin gefunden hatte, waren Lavoisier's Versuche über Alkohol, Oel und Wachs die einzigen, welche zur Auffindung der Zusammensetzung organischer Verbindungen vorlagen, und diese waren begreiflicher Weise nicht sehr genau.

So können Sie sich erklären, dass Berzelius im Jahre 1819 noch zweifelte, ob das Gesetz der multiplen Proportionen auch für die organische Chemie Geltung habe [5]). Er wusste wohl, dass, wenn sich organische Körper mit anorganischen, also z. B. organische Säuren mit Metalloxyden verbinden, dieselben Regelmässigkeiten stattfinden, welche man in der anorganischen Chemie beobachtet hatte; allein er glaubte, dass die Verhältnisse, in denen sich Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff vereinigen, so mannigfaltig seien, dass Dalton's Gesetz seine Bedeutung verliere, gerade weil 1, 2 . . .n Atome eines Elementes mit 1, 2 . . . . m Atomen eines anderen zusammentreten könnten. Uebrigens hat er später selbst am meisten dazu beigetragen, die stöchiometrischen Gesetze auf die organische Chemie auszudehnen, indem er die damals gebräuchliche Methode der Elementaranalyse wesentlich verbesserte und dadurch sich und Anderen Gelegenheit gab, die Zusammensetzung organischer Körper zu ermitteln.

Es ist vielleicht nicht unzweckmässig, hier Einiges über die Geschichte der Elementaranalyse mitzutheilen, gerade weil mit ihrer Ausbildung die Ansichten über die organischen Verbindungen wesentlich verändert wurden.

Auf Lavoisier's Methode, welche ich schon in einer der ersten Vorlesungen angedeutet habe [6]), will ich nicht nochmals zurückkommen. Zwischen ihm und seinen nächsten Nachfolgern liegen nahezu 30 Jahre. Ich übergehe die Versuche von Saussure [7]), Berthollet [8]), sowie die ersten hierauf bezüglichen Arbeiten von Berzelius [9]) etc., welche analy-

---

[5]) Essai sur la théorie etc., p. 96; vergl. auch Lehrb. d. Chemie III, I. Abth. p. 151. — [6]) Siehe p. 31. — [7]) Journ. de Physique LXIV, 316; Bibliothèque britannique LIV, Nr. 4; Ann. of phil. IV, 34; Bibl. brit. LVI, 344. — [8]) Mém. de la soc. d'Arcueil III, 64; Mém. de l'Acad. 1810, 121. — [9]) Gilb. Ann. der Phys. 1812, XL, 46.

tische Verfahren angegeben haben, die vielleicht in speciellen Fällen ausreichten, die aber keineswegs als allgemeine Methoden betrachtet werden können. Dagegen verdient die Untersuchung von Gay-Lussac und Thénard aus dem Jahre 1811 unsere Aufmerksamkeit [10]. Sie verbrannten die organische Substanz mit chlorsaurem Kali, indem sie aus dem Gemenge kleine Kügelchen formten, welche sie in ein senkrecht stehendes unten zum Glühen erhitztes Rohr fallen liessen. Oben war dasselbe durch einen Hahn mit Vertiefung geschlossen, welche zur Aufnahme der Kugeln bestimmt war; die Verbrennungsgase mussten durch ein seitliches Rohr in einen Eudiometer entweichen und wurden dort gemessen. Gay-Lussac und Thénard absorbirten dann die gebildete Kohlensäure und bestimmten den zurückbleibenden Sauerstoff. Sie kannten ferner die Menge verbrannter Substanz und die damit vermischte Quantität von chlorsaurem Kali; sie konnten daher mit Hülfe der Lavoisier'schen Gleichung:

Substanz + verbrauchter Sauerstoff = Kohlensäure + Wasser,

die durch Verbrennung entstandene Wassermenge, also auch die Zusammensetzung der Verbindung, berechnen.

In dieser Weise haben Gay-Lussac und Thénard die Analyse von 20 Substanzen ausgeführt. Ihre Resultate sind ziemlich genau, doch lässt die Methode noch viel zu wünschen übrig. Die Verbrennung war sehr heftig, von Explosionen begleitet und daher manchmal unvollständig.

Der nächste grosse Schritt für die Ausbildung der Elementaranalyse geschah durch Berzelius 1814 [11]. Indem er mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlornatrium verbrannte, erreichte er einen weit gleichmässigeren Gang der Analyse. Sehr wesentlich und vortheilhaft unterscheidet sich seine Methode auch dadurch von der früheren, dass er nicht in ein glühendes Rohr die zur Verbrennung bestimmten Körper allmählich eintrug, sondern dass er die ganze Menge Substanz mit dem Verbrennungsmittel gemischt in eine Röhre brachte,

---

[10]) Rech. physico-chimiques II, 265. — [11]) Ann. of phil. IV, 330 u. 401.

die er in horizontaler Lage nach und nach zum Glühen erhitzte. Er war ferner der Erste, welcher das Wasser direct wog, indem er es von Chlorcalcium absorbiren liess, während er die Kohlensäure dem Volumen oder dem Gewichte nach bestimmte.

Diese Art der Ausführung der Analyse nähert sich schon sehr der heutigen Methode; verbessert wurde dieselbe noch durch die Anwendung von Kupferoxyd statt des chlorsauren Kalis, welches erstere Gay-Lussac zuerst bei stickstoffhaltigen Körpern gebrauchte[12]), das aber ein Jahr später von Döbereiner zur Verbrennung stickstofffreier Substanzen benutzt wurde[13]).

Mehr als zehn Jahre wurden nach dieser Methode Analysen ausgeführt, bis dieselbe im Jahre 1830 von Liebig[14]) in die heute noch benutzte Form gebracht wurde. Durch Liebig's Bemühung ist die Elementaranalyse eine leicht ausführbare Operation geworden, die, was Genauigkeit betrifft, sich jeder anderen an die Seite stellen lässt. Von dieser Zeit datirt ein rascher Aufschwung der organischen Chemie; jetzt, wo ein einfaches und sicheres Mittel gegeben war, die Zusammensetzung der Körper zu bestimmen, wurden Untersuchungen möglich und wirklich ausgeführt, an welche, als mit endlosen Schwierigkeiten verknüpft, man sich vorher nicht gewagt hatte.

Freilich waren schon nach Berzelius' Methode viele Analysen gemacht worden; und mehr und mehr hatte man die Ueberzeugung gewonnen, dass das Gesetz der multiplen Proportionen auch auf die organischen Verbindungen Anwendung finde, dass man ihnen Formeln beilegen könne, ähnlich denen, die man bei mineralischen Substanzen gebrauchte. Allein man nahm in den zwanziger Jahren noch einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Körperclassen an. Nur die letzteren sollten künstlich darstellbar sein, während die Synthese der

---

[12]) Schweigger, Journ. XVI, 16. — [13]) Ibid. XVIII, 369; vergl. auch Chevreul, Rech. chim. sur les corps gras. — [14]) Poggendorff, Ann. der Physik XXI, 1; ausführlicher in der „Anleitung zur Analyse organischer Körper". Braunschweig 1837.

ersteren, unseren Mitteln vollkommen unzugänglich, ausschliesslich dem lebenden Organismus vorbehalten sei, wo sie unter dem Einfluss der Lebenskraft ausgeführt werden sollte. Aus solchen natürlich vorkommenden Körpern hatte man freilich durch (trockene) Destillation, Behandlung mit Salpetersäure, mit Kali etc. andere, auch zu den organischen Verbindungen gezählte Substanzen darstellen gelernt, allein es waren dies meist einfachere, und der Ausgangspunkt blieb stets das in der Natur vorhandene Material. In dieser Beziehung verdient eine für jene Zeit vortreffliche Untersuchung von Chevreul angeführt zu werden[15]), in welcher derselbe zeigte, dass die Fette aus einer Säure und dem von Scheele entdeckten Glycerin bestehen, und demnach in die Reihe der Aether zu stellen seien, wohin man alle Körper rechnete, welche sich durch Kali in eine Säure und eine indifferente Substanz (einen Alkohol) trennen liessen.

Diese und ähnliche Untersuchungen konnten aber mit Recht den Glauben an eine Lebenskraft, unter deren Einfluss alles Organische entstehe, nicht wankend machen. Noch war es nicht gelungen, einen im Organismus vorkommenden Körper künstlich darzustellen; allein auch dieser grosse Schritt sollte nicht mehr lange auf sich warten lassen. Wir verdanken ihn Wöhler, der damit seine lange und glänzende wissenschaftliche Laufbahn eröffnete.

Wöhler hatte im Jahre 1822 die Cyansäure entdeckt[16]), und war mit ihrer Untersuchung beschäftigt, als er 1828 die Beobachtung machte, dass beim Eindampfen der Lösung ihres Ammoniaksalzes Harnstoff, ein bekanntes Product des animalischen Lebens, gebildet werde[17]). Hiermit war freilich die Frage nicht vollständig gelöst; noch war die Synthese nicht aus den Elementen möglich, doch war das Wesentlichste geschehen: man hatte aus anorganischen Verbindungen, zu denen Viele damals die Cyansäure rechneten[18]), eine Substanz dar-

---

[15]) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, 1823. — [16]) Gilbert, Ann. der Phys. LXXI, 95. — [17]) Schweigger, Journ. Chem. Phys. LIV, 440. — [18]) Vergl. z. B. Dumas, Handbuch der Chemie.

gestellt, die man vorher nur im thierischen Organismus gefunden hatte. Trotzdem erfolgte der Umschwung der Ideen nur langsam, noch immer glaubte man die Lebenskraft nicht entbehren zu können, und noch Jahrzehnte später werden über ihre Existenz wissenschaftliche Discussionen gepflogen. Heutzutage, wo die materialistische Richtung mehr und mehr die Oberhand gewinnt, werden nur Wenige zu finden sein, welche die Entstehung organischer Körper anderen Kräften zuschreiben, als denen, welche das Zustandekommen mineralischer Substanzen beherrschen. Freilich hat die experimentelle Wissenschaft auch in dieser Beziehung grosse Fortschritte gemacht, da ihr die Darstellung vieler organischer Körper aus den Elementen gelungen ist. So führte Kolbe die vollständige Synthese der Trichloressigsäure aus[19]), Berthelot die der Ameisensäure und des Alkohols, womit er die glänzende Reihe seiner synthetischen Untersuchungen eröffnete[20]).

Es mag Manchem, dem zufällig eine Abhandlung über organische Verbindungen aus den zwanziger Jahren oder aus noch früherer Zeit in die Hand kommt, auffallend erscheinen, dass damals, wo dieser Theil der Chemie noch auf einer so niedrigen Stufe der Entwicklung stand, schon Versuche gemacht wurden, um Aufschluss über die Constitution, die Art der Lagerung der Atome in der Verbindung, zu erhalten. Man könnte dies als müssige Speculation auffassen, während doch eine wissenschaftliche Chemie schon frühe auf derartige Betrachtungen hingewiesen wurde, und zwar durch die Erscheinungen der Isomerie, auf welche ich schon hier deshalb näher eingehen muss.

Nachdem man angefangen hatte, sich von der quantitativen Zusammensetzung der Körper Rechenschaft zu geben, nachdem man namentlich constante Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile als wesentliches Merkmal chemischer Verbindungen

---

[19]) Ann. der Chemie u. Pharm. LIV, 145. — [20]) Berthelot, Chimie fondée sur la Synthèse; siehe auch dessen neuere Untersuchungen; Bulletin de la soc. chim. VII, 113, 124, 217, 274, 303, 310 etc.

kennen gelernt hatte, nahm man als selbstverständlich an, dass die gleiche procentige Zusammensetzung stets auch die gleichen Eigenschaften bedinge. Freilich wusste man, dass sehr viele, fast alle Körper in mehreren Zuständen vorkommen: im festen, flüssigen und gasförmigen, im krystallisirten und amorphen etc., allein das Aufsehen, welches die Entdeckung des Dimorphismus machte, beweist uns, wie sehr man damals geneigt war, die physikalischen und chemischen Eigenschaften nur als Function der procentigen Zusammensetzung (und der Temperatur) zu betrachten. Da musste es natürlich sehr überraschen, zu sehen, dass der Schwefel in zwei Krystallformen auftreten kann, zu hören, dass Arragonit reiner kohlensaurer Kalk sei, also mit dem Kalkspath dimorph etc.[21]).

In demselben Jahre 1823 sollte es sich noch zeigen, dass auch die chemischen Eigenschaften wechseln können ohne Aenderung der Zusammensetzung: Liebig fand bei der Analyse der Knallsäure Zahlen, welche vollständig mit den für Cyansäure festgestellten übereinstimmten[22]). Anfangs glaubte man an einen Irrthum, spätere Untersuchungen bestätigten aber die Beobachtung, und die grosse Verschiedenheit zwischen beiden Körpern erschien vollständig unerklärlich. Zwei Jahre später entdeckte Faraday eine andere Thatsache dieser Art[23]). Er war mit der Untersuchung des Oelgases beschäftigt und fand hierbei einen Kohlenwasserstoff, der sich dem ölbildenden Gase sehr ähnlich verhielt, mit Chlor im Sonnenlicht aber keinen Chlorkohlenstoff erzeugte und auch die doppelte Dichtigkeit des Aethylens besass[24]). In diese Zeit fällt ferner eine Untersuchung der Phosphorsäure durch Clark, welche denselben, da er den Wassergehalt der Salze vernachlässigte, zu der Ansicht führte, dass es zwei Phosphorsäuren von verschiedenen

---

[21]) Annales de Chimie et de Phys. [2], XXIV, 264. — [22]) Ibid [2], XXIV, 294; XXV, 288; Schweigger, Journ. Chem. Phys. XLVIII, 376. — [23]) Phil. Trans. 1825. Ann. of. phil. XI, 44 u. 95. Schweigger, Journ. Chem. Phys. XLVII, 340 u. 441. — [24]) Ich erwähne hier beiläufig, dass Faraday bei dieser Gelegenheit auch das Benzol entdeckte.

Eigenschaften, aber gleicher Zusammensetzung gäbe[25]. Aehnliches hatte Berzelius schon früher für die Zinnsäure nachgewiesen[26]. 1830 zeigte derselbe, dass die bei der Fabrikation der Weinsäure neben dieser entstehende Säure gleiche Zusammensetzung mit ihr hat. Er nennt die neue Substanz Traubensäure und führt für Körper dieser Art das Wort isomer ein, das nach ihm nur für Verbindungen mit gleicher Zusammensetzung, gleichem Atomgewicht, aber ungleichen Eigenschaften gebraucht werden soll[27]. Die von Faraday bei den Kohlenwasserstoffen beobachtete Erscheinung bezeichnet Berzelius ein Jahr später mit Polymerie, welche diejenigen Fälle umfasst, bei denen gleiche Zusammensetzung, ungleiche Eigenschaften und verschiedenes Atomgewicht Statt haben[28]. Metamere Körper dagegen sind solche, die gleiche Zusammensetzung, gleiches Atomgewicht und ungleiche Eigenschaften besitzen, wenn die Verschiedenheit erklärt werden kann durch eine verschiedene Lagerung der Atome, durch eine verschiedene Constitution[29]. Als Beispiel wählt Berzelius sehr bezeichnend schwefelsaures Zinnoxydul und schwefligsaures Zinnoxyd, welche er schreibt: $SnO + SO_3$ und $SnO_2 + SO_2$.

In jener Zeit werden auch verschiedene Zustände eines Elementes als Isomerie-Fälle betrachtet, und erst 1841 führt Berzelius hierfür das Wort Allotropie ein[30]. Dahin gehöriger Beispiele waren schon eine ganze Reihe bekannt; eines der interessantesten ist Graphit, Diamant und Russ.

Sie werden begreifen, dass der Begriff Metamerie nur dann zu gebrauchen war, wenn man sich unter der Constitution eines Körpers etwas denken konnte, und dass andererseits die Erscheinung der Isomerie die Chemiker nothwendig zu Hypothesen über die Art der Lagerung der Atome führen musste. Wie Sie wissen, bestand damals eine Anschauungs-

---

[25]) Edinb. Journ. of Science VII, 298. Schweigger, Journ. Chem. Phys. LVII, 421. — [26]) Ibid. VI, 284. — [27]) Pogg. Ann. Phys. Chem., XIX, 305. — [28]) In jener Zeit nahm, wie sich hieraus zeigt, Berzelius die Dampfdichte auch von Verbindungen als maassgebend für ihr Atomgewicht an. — [29]) Berzelius' Jahresbericht XII, 63. — [30]) Ibid. XX, 2. Abth. S. 13.

weise, welche namentlich Berzelius immer mehr und mehr auszudehnen versuchte. Ich meine den Dualismus, den ich schon mehrmals anzuführen Gelegenheit hatte, dessen Consequenzen ich aber jetzt bestimmter darlegen will.

Die Verbrennungserscheinungen hatten Lavoisier dahin geführt, die Körper so viel als möglich aus zwei Theilen bestehend anzunehmen. Sehr vortheilhaft und verständlich war diese Art der Auffassung für die Salze, die danach aus Basis und Säure zusammengesetzt waren, was mit ihrem ganzen Verhalten übereinzustimmen schien, und für sie eine einheitliche Betrachtungsweise ermöglichte. Wie sehr diese Ideen eingewurzelt waren, und wie fest man auf sie baute, beweisen die in einer früheren Vorlesung angeführten[31]) Argumente Gay-Lussac's und Thénard's gegen die einfache Natur des Chlors.

Nachdem die Existenz sauerstofffreier Säuren, der sogenannten Wasserstoffsäuren allgemein zugegeben war, entstanden verschiedene Ansichten über die Natur ihrer Salze. Einige Forscher, wie Davy und Dulong, suchten sie ebenso wie die anderen Salze als Metallverbindungen zu betrachten[32]), was jedoch damals keinen Anklang fand; Andere blieben der früheren Auffassung treu, und für sie war noch immer das Kochsalz salzsaures Natron welches freilich die Eigenthümlichkeit hatte „Wasser" abzugeben. Wieder Andere sahen diese Körper gar nicht mehr als Salze an, sie verglichen dieselben mit den Oxyden, und die 1828 von Boullay dargestellten Doppel-Chlorüre und -Jodüre gaben diesem Veranlassung, seine Ansichten ausführlicher zu entwickeln[33]). Danach waren die Chlorüre, Jodüre etc. der Alkalimetalle Basen, aus denen erst durch ihre Verbindung mit den Chlorüren und Jodüren der schweren Metalle, die ihrerseits den Säuren analog betrachtet wurden, wirkliche Salze entstanden. Noch Andere und darunter Berzelius[34]), dessen Auffassung

---

[31]) Siehe S. 88. — [32]) Siehe S. 90. — [33]) Annales de Chim. et de Phys. [2] XXXIV, 337; Journ. de Pharm. XII, 630. — [34]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, IV, 6.

in jener Zeit das grösste Gewicht hatte, nahmen das Kochsalz und die ähnlichen Körper als salzartige Verbindungen an, trennten sie aber von den gewöhnlichen Salzen. Nach ihnen zerfiel nämlich die ganze Gruppe in zwei Abtheilungen, in die Amphidsalze, zu welchen die neutralen Sauerstoff-, Schwefelverbindungen etc. gehörten, und in die Haloidsalze, welche die Chlorüre, Jodüre u. s. w. umfasste. Die letzteren bestanden aus zwei Elementen oder Radicalen, einem Metall und einem Salzbildner, welches Wort jetzt für Chlor, Jod, Cyan etc. in Gebrauch kommt. Es blieb dabei völlig unerklärt, wie Substanzen von so ähnlichen Eigenschaften, wie es die Amphid- und Haloidsalze waren, so verschiedene Constitution besassen.

Wollte man die Sauerstoffsalze als Verbindungen einer Säure mit einer Basis ansehen, so war hierdurch weiter die Feststellung dieser Begriffe gegeben. Im Salpeter musste z. B. KO die Base und N_2O_5[35]) die Säure vorstellen, d. h. das, was wir heute Anhydride nennen. So kam man auch darauf, Essigsäure $C_4H_6O_3$, Ameisensäure $C_2H_2O_3$, Schwefelsäure SO_3 etc., also statt der wirklich existirenden, theilweise imaginäre Körper zu schreiben. Die freien Säuren sollten „einen Antheil Wasser enthalten, den wir nicht abscheiden können, ohne die Säure mit einem anderen Körper zu verbinden“[36]), und obgleich Berzelius selbst früher das Hydratwasser von dem in den Salzen enthaltenen und zu deren Bestehen nicht nöthigen, unterschieden hatte[37]), so ward doch auch „dieses Wasser“ bei den meisten Discussionen über Constitution der Basen und Säuren als nicht existirend weggelassen. Eine Consequenz davon kann es gewesen sein, dass man sogar bei Körpern anderer Classen, in welchen sich Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung nöthigen Verhältniss fand, Wasser annahm und es dann bei dem Schreiben der Formel vernachlässigte. Es könnte Manches angeführt werden, was zu derartigen Verirrungen

---

[35]) Atomgewichte von Berzelius, siehe S. 108. — [36]) Berzelius, Lehrb. der Chemie, 3. Aufl., II, 4. — [37]) Journ. de Physique LXXIII, 253.

Veranlassung gegeben hat, so z. B. die Art, wie Gay-Lussac und Thénard 1811 ihre analytischen Resultate über organische Verbindungen interpretirten[38]. Diese zerfallen nämlich nach ihnen in 1) solche, welche gerade so viel Sauerstoff enthalten, als nöthig ist, um mit dem vorhandenen Wasserstoff Wasser zu bilden (Kohlenhydrate), 2) solche, welche weniger enthalten (Harze, Oele) und 3) solche, welche mehr enthalten (Säuren).

Diese vielleicht etwas ausführlich scheinenden Erörterungen hielt ich für nöthig, ehe ich Sie näher mit den Ansichten über die Constitution organischer Körper vertraut machen konnte. Wenn ich aber jetzt zu dieser sehr wichtigen Frage übergehe, so muss es meine Aufgabe sein, Ihnen zu zeigen, wie der Dualismus nach und nach auch hier eingeführt wurde, und wie hierdurch die Radicaltheorie entstand.

Im Jahre 1819 erklärte Berzelius, dass seine elektrochemische Theorie auf die organische Chemie nicht ausgedehnt werden könne, weil hier die Elemente unter dem Einflusse der Lebenskraft ganz veränderte elektrochemische Eigenschaften besässen; er sieht in der Fäulniss, Verwesung, Gährung u. s. w. Erscheinungen, welche das Bestreben der Elemente, in ihren normalen Zustand zurückzukehren, beweisen sollen[39]. Damals hielt er auch noch nicht für möglich, alle organischen Körper als binäre Gruppen aufzufassen. Freilich wurde der Dualismus so weit als möglich ausgedehnt; die Sauerstoffverbindungen wurden angesehen als „Oxyde von zusammengesetzten Radicalen, welche aber nicht frei existiren, sondern ganz hypothetisch sind[40]“, eine Anschauungsweise, die namentlich auf die Säuren anwendbar war. So hören Sie denn von dem Radical der Essigsäure C_4H_6, der Benozoësäure $C_{14}H_{10}$ etc. sprechen, welche die von Sauerstoff befreiten Reste dieser Körper bedeuten.

---

[38]) Rech. physico-chimiques II, 265. — [39]) Essai sur la théorie etc., p. 96. — [40]) Berzelius, Lehrb. der Chemie, 1. Aufl., III, 1. Abth., 149.

Dass übrigens auch von anderer Seite und nach anderer Richtung hin versucht worden ist, Hypothesen über die Natur organischer Substanzen aufzustellen, ist begreiflich, doch darf ich solche übergehen, welche keine allgemeinere Bedeutung hatten und nur auf wenige Körper anwendbar waren. Ein derartiges Beispiel müssen Sie mir aber schon erlauben anzuführen, da die betreffende Idee längere Zeit in der Wissenschaft verwerthet wurde. Es handelt sich um eine Auffassung der Oxalsäure, welche man damals C_2O_3 schrieb, indem man die Elemente des Wassers vernachlässigte. Döbereiner, der im Jahre 1816 das Verhalten ihrer Salze näher studirte, wies nach, dass einige derselben beim Erhitzen Kohlensäure und Kohlenoxyd abgeben, weshalb er sich berechtigt glaubte, die „Kleesäure" als kohlensaures Kohlenoxyd zu betrachten[41]. Dies war ein Versuch, complicirtere Verbindungen auf einfachere zurückzuführen, der insofern eine gewisse Bedeutung hat, als er sich auf Thatsachen stützt.

Weit wichtiger ist eine Bemerkung Gay-Lussac's über die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers, welche ungefähr aus derselben Zeit herrührt[42] und die Grundlage der sogenannten Aetherintheorie geworden ist. Der Entdecker des Volumgesetzes macht darauf aufmerksam, dass die Dampfdichten von Alkohol, Aether, Wasser und ölbildendem Gase so beschaffen sind, dass der Aether aus $1/2$ Volumen Wasser und 1 Volumen ölbildendem Gase, der Alkohol aus gleichem Volumen beider entstehend, betrachtet werden könne.

Diese Beobachtung legten Dumas und Boullay denjenigen Ansichten über die ätherartigen Verbindungen zu Grunde, welche sie 1828 gelegentlich einer ausführlichen Untersuchung über diese Körper aussprachen[43]. Das ölbildende Gas ist für sie ein Radical, d. h. eine Atomgruppe, welche den Elementen

---

[41]) Schweigger, Journ. Chem. Phys. XVI, 105. — [42]) Annales de Chimie XCI, 160 u. XCV, 311. — [43]) Annales de Chimie et de Phys. [2] XXXVII, 15.

ähnlich Verbindungen eingeht; sie stellen es dem Ammoniak gegenüber und bemühen sich zu zeigen, dass gerade wie dieses das Radical der Ammoniaksalze sei, das ölbildende Gas in den Aethern angenommen werden müsse. Dabei suchen sie die Analogie so weit zu treiben, dass sie sogar behaupten, das Aethylen habe basische Eigenschaften und bläue Lackmustinctur nur deshalb nicht, weil es in Wasser unlöslich sei; seine alkalische Natur werde jedoch bewiesen durch seine Fähigkeit, Salzsäure zu neutralisiren und so den schon von Basilius Valentinus beobachteten salzsauren Aether zu bilden. In einer Tabelle zeigen sie dann, wie sich in den Formeln der von ihnen analysirten Aether das Radical C_4H_4 oder $2C_2H_2$ (ölbildendes Gas) annehmen lasse, wodurch eine vollständige Harmonie mit den Ammoniaksalzen erreicht werde[44]).

Oelbildendes Gas . . . . . $2C_2H_2$	NH_3 . . . . Ammoniak
Salzsaurer Aether $2C_2H_2 + HCl$	$NH_3 + HCl$ . . . . . . Salmiak
Aether (Schwefeläther) $4C_2H_2 + H_2O$	$2NH_3 + 2H_2O$ Ammoniumoxyd
Alkohol . . . . $4C_2H_2 + 2H_2O$	$2NH_3 + C_8H_6O_3 + H_2O$ Essigsaures Ammoniak
Essigäther $4C_2H_2 + C_8H_6O_3 + H_2O$	
Oxaläther $4C_2H_2 + C_4O_3 + H2O$	$2NH_3 + C_4O_3 + H_2O$ Oxalsaures Ammoniak[45]) etc.

Wir finden von Dumas und Boullay zuerst die Ansicht aufgestellt, dass die Aetherarten Salzen analog zu betrachten seien, freilich war für letztere nicht die gewöhnliche Anschauung, nach der dieselben kein Wasser enthielten, gewählt; doch lag immerhin das Bestreben zu Grunde, auch die organischen Verbindungen nach Art der anorganischen aufzufassen, und da diese Idee für eine ganze Körperclasse Anwendung finden konnte, so war sie von grosser Bedeutung. Die Betrachtungsweise war wohl dualistisch, doch nicht ganz im Sinne der da-

---

[44]) Ich citire hier wie immer die Formeln des Autors, gebrauche also an dieser Stelle Dumas' Atomgewichte, die auf H = 1 reducirt sind: O = 16, C = 6 etc. — [45]) Die Tabelle in der oben angeführten Abhandlung enthält offenbar Druckfehler; vergl. Dumas, Handbuch der Chemie, übersetzt von Engelhardt, Nürnberg, V, 89.

maligen Zeit. So sehen wir denn Berzelius anfangs sich sehr vorsichtig ihr gegenüber verhalten[46]); er findet darin höchstens „eine symbolische Ausdrucksweise, die man nicht als die wirkliche Zusammensetzung der Körper ausdrückend betrachten könne". Erst einige Jahre später bekehrt er sich auf kurze Zeit zu Dumas' Ideen und nennt dann das Radical C_4H_8 Aetherin[47]).

Es scheint mir hier der Ort, die Resultate einer Arbeit Gay-Lussac's über die Cyanverbindungen darzulegen, welche schon im Jahre 1815 ausgeführt worden war und wesentlich dazu beitrug, dem Begriffe Radical eine bestimmtere Bedeutung zu geben[48]). Gay-Lussac controlirte Berthollet's Versuche über die Zusammensetzung der Blausäure und bestätigte sie, indem er über jeden Zweifel erhob, dass die Säure sauerstofffrei sei und nur Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthalte. Die Untersuchung der Salze führte ihn dazu, das Verhalten der Quecksilberverbindung bei höherer Temperatur zu studiren, wobei er das Cyangas entdeckte. Das für uns Wesentliche an Gay-Lussac's Arbeit besteht in der Art, wie er die von ihm beschriebenen Körper auffasst. Diese sind für ihn Verbindungen eines kohlenstickstoffhaltigen Radicals Cyan, identisch mit dem aus Cyanquecksilber isolirten Gase. Die Möglichkeit der Darstellung von Radicalen war hierdurch gegeben und in Folge davon erhielt dieser Begriff eine realere Bedeutung. Zu bemerken ist auch noch, dass sich Gay-Lussac, indem er Cyan das Radical der Blausäure nannte, eine gewisse Freiheit erlaubte, denn es war ja nicht „der von Sauerstoff befreite Rest einer Säure". Offenbar vergleicht der grosse französische Gelehrte die Blausäure mit der Salzsäure und mit der kurz vorher von ihm entdeckten Jodwasserstoffsäure. Sie sind Wasserstoffverbindungen von Elementen oder Radicalen, gerade wie die gewöhnlichen Säuren Sauerstoffverbindungen sind. Natürlich konnte man, wenn man jetzt Radical definiren und

---

[46]) Berzelius, Jahresb. VIII, 286. — [47]) Ann. der Pharm. III, 282. — [48]) Annales de Chimie XCV, 136.

das Cyan in diesen Begriff aufnehmen wollte, nicht mehr mit Lavoisier sagen: „es sei der von Sauerstoff befreite Rest eines Körpers", sondern es war die andere Hälfte der Definition: „Radical ist eine zusammengesetzte Gruppe, die sich wie ein Element verhält" [49]), zu betonen; durch Gay-Lussac's Untersuchung, durch die Isolirung des Cyans hatte diese Auffassung an Bedeutung gewonnen. Uebrigens scheinen derartige Reflexionen den Chemikern jener Zeit nicht gekommen zu sein, im Allgemeinen suchte man Radicale nur in Sauerstoffverbindungen, hauptsächlich in Säuren, während andererseits Dumas' und Boullay's Annahme des Aetherins beweist, dass man sich nicht ausschliesslich darauf beschränkte.

Von entscheidender Wirkung auf die Ansichten über Radicale war Wöhler's und Liebig's Arbeit über das Bittermandelöl und seine Derivate aus dem Jahre 1832 [50]). Sie führte die beiden Forscher zur Annahme eines sauerstoffhaltigen Radicals und schuf daher dem Begriff eine ganze neue Bedeutung.

Wöhler und Liebig weisen zuerst nach, dass der Uebergang des Bittermandelöls in die Benzoësäure in einer Sauerstoffaufnahme besteht, indem sie für die beiden Körper die Formeln: $C_{14}H_{12}O_2$ und $C_{14}H_{12}O_4$ feststellen [51]); dabei nehmen sie aber in der letzteren 1 Atom Wasser H_2O an, vernachlässigen dieses und schreiben die Formel der Benzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$. So kommen sie darauf, beide als Verbindungen des Radicals Benzoyl, $C_{14}H_{10}O_2$, anzusehen, das Bittermandelöl als Benzoylwasserstoff, die Benzoësäure als Sauerstoffverbindung des neuen Radicals zu betrachten. Im Verlaufe der Arbeit zeigen sie, wie dasselbe Radical noch in einer ganzen Reihe von Substanzen angenommen werden kann: durch Behandlung des Bittermandelöls mit Chlor und Brom stellen sie das Benzoylchlorür und -bromür, $C_{14}H_{10}O_2 . Cl_2$ und $C_{14}H_{10}O_2 . Br_2$, dar.

---

[49]) Nomenclature chimique par Lavoisier, Guyton de Morveau etc. p. 35. — [50]) Ann. der Pharm. III, 249. — [51]) Berzelius' Atomgewichte.

Hieraus durch Jod- und Cyankalium die Jod- und Cyanverbindung des Radicals, $C_{14}H_{10}O_2 . J_2$ und $C_{14}H_{10}O_2 . Cy_2$. Mit Ammoniak und Alkohol endlich das Benzamid und den Benzoësäureäther.

Noch heute wird diese Arbeit als eine der grössten Leistungen auf dem Gebiete der organischen Chemie betrachtet; Sie werden begreifen, welchen Eindruck sie damals machte: es war das erste Mal, dass man, von einer Verbindung ausgehend, durch einfache Reactionen eine ganze Reihe gut definirter Körper erhalten hatte, welche sich, wenn man die eingeführte Betrachtungsweise annahm, leicht erklären liessen. So sehen wir denn auch Berzelius, damals im vollen Glanze seines Ruhmes und nur selten mit den Anschauungen Anderer einverstanden, der Untersuchung reichliches Lob spenden[52]). Er hofft, dass durch dieselbe für die Chemie ein neuer Tag hereinbreche und schlägt Liebig und Wöhler vor, das neue Radical Proino der Orthrin (Morgendämmerung) zu nennen, eben weil er glaubt, dass durch die Annahme ternärer Radicale ein helleres Licht über unsere Wissenschaft verbreitet werde.

Und Berzelius hatte Recht! Wenn auch nicht gerade die grösste Bedeutung der Arbeit in dem Radical mit drei Elementen liegt, so war doch jetzt selbst auf diesem Gebiete dem Sauerstoff die bevorzugte Rolle, die er seit Lavoisier überall spielte, entwunden; ausserdem war dadurch, dass man bei der Wahl die Zusammensetzung des Radicals vollständig ausser Acht liess, gezeigt, dass die Bedeutung dieses Wortes anderswo zu suchen sei, und gerade in den experimentellen Resultaten lag die Berechtigung des Verfahrens. Das Benzoyl war ein Radical, weil es sich wie ein Element mit anderen Elementen verband, und weil es aus diesen Verbindungen in andere ohne Zersetzung übertragbar war. Es war der Schlüssel zu den interessanten Reactionen Liebig's und Wöhler's, es bildete die Grundlage der Benzoësäurereihe,

---

[52]) Ann. der Pharm. III, 282.

gerade wie das Cyan die Basis einer grossen Zahl von Körpern wurde.

Das Cyan und das Benzoyl sind die Pfeiler der Radicaltheorie, welche ihre Bestätigung in der Entdeckung des Kakodyls fand. Ich kann Sie nicht mit den Einzelheiten der so äusserst schwierigen und so glänzend durchgeführten Untersuchung Bunsen's bekannt machen; es ist jedoch meine Pflicht, Ihnen die allgemeinen Resultate der Arbeit darzulegen.

Cadet hatte im Jahre 1760 durch Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure eine rauchende Flüssigkeit von ekelerregendem Geruch dargestellt [53]), die an der Luft leicht Feuer fing, und von der man wusste, dass sie arsenikhaltig und giftig war. Es scheint, dass diese Eigenschaften die Chemiker von dem Studium der Substanz zurückgeschreckt haben, denn mit Ausnahme einiger unbedeutender Versuche von Thénard hatte man sich während 70 Jahren gar nicht damit beschäftigt und sich begnügt, sie als Cadet'sche Flüssigkeit in den Lehrbüchern anzuführen. Dumas hatte in den dreissiger Jahren versucht, aus dem Rohproducte, welches unter Anderem mit metallischem Arsenik verunreinigt war, durch Destillation eine reine Verbindung abzuscheiden. Seinen Analysen zu Folge gehörte derselben die Formel $C_8 H_{12} As_2$ ($C=6$, $As=75$) zu [54]), welche auch Bunsen's erste Angaben zu bestätigen schienen [55]), während die späteren die Formel $C_4 H_{12} As_2 O$ ($C=12$) endgültig feststellen [56]). Bunsen nannte den Körper Kakodyloxyd und nahm darin $C_4 H_{12} As_2$ als Radical an. Es gelang ihm durch Behandlung mit den Wasserstoffsäuren das Chlorür, Bromür, Jodür, Cyanür und Fluorür desselben darzustellen, die Einwirkung des Bariumsulfhydrats erzeugte das Sulfür; durch Oxydation erhielt Bunsen die

---

[53]) Mém. de Math. et de Phys. des savants étrangers III, 633. — [54]) Dumas, Handbuch der Chemie, übersetzt von Engelhardt, V, 177; vergl. Ann. der Chemie und Pharm. XXVII, 148. — [55]) Ann. der Chemie und Pharm. XXIV, 271. — [56]) Ibid. XXXI, 175; XXXVII, 1; XLII, 14; XLVI, 1.

Kakodylsäure, $C_4 H_{12} As_2 . O_3 + H_2O$; schliesslich wurde es ihm möglich, durch Zersetzung des Chlorürs mittelst Zink das Radical Kakodyl zu isoliren, und dies trug natürlich sehr wesentlich dazu bei, seiner Betrachtungsweise Anerkennung zu verschaffen. Man begreift, wie lebhaft die Phantasie erregt werden musste, als man von der Darstellung eines metallhaltigen organischen Radicals hörte, welches noch dazu die äusserst auffallende Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit besass.

Ich habe absichtlich die Darlegung dieser wichtigen Untersuchung Bunsen's, deren Vollendung erst in eine spätere Zeit fällt, hier angefügt, um Ihnen den Begriff Radical, wie er jetzt nach und nach aufgefasst wurde, klar machen zu können. Derselbe ist wesentlich verschieden von dem, was man früher darunter verstand, und die neue Auffassung wurde durch eine Reihe von Arbeiten hervorgerufen, von denen ich die wichtigsten kurz angeführt habe. Dabei war ich bemüht, Ihnen die Entwicklung der Ideen auseinanderzusetzen, und sei es mir jetzt nur noch erlaubt, den Sinn des Wortes, wie er sich schliesslich in den Köpfen jener Zeit festsetzte, zu charakterisiren.

Ich beginne mit der berühmt gewordenen Definition Liebig's[57]): „Wir nennen also Cyan ein Radical“, sagt er in seiner Kritik über Laurent's Theorie 1837, „weil es 1) der nicht wechselnde Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2) sich in diesen ersetzen lässt durch andere einfache Körper, weil es 3) sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper diesen letzteren ausscheiden und vertreten lässt durch Aequivalente von anderen einfachen Körpern.“

Diese drei Bedingungen, von denen nach Liebig mindestens zwei erfüllt sein müssen, damit eine Atomgruppe Anspruch auf den Namen Radical erheben durfte, beweisen, dass erst das Studium der Natur einer Verbindung dazu führen konnte, das darin vorhandene Radical zu ermitteln. Das Verhalten

---

[57]) Ann. der Chemie und Pharm. XXV, 3.

einer Substanz gegen Elemente und zusammengesetzte Körper musste bekannt sein, wenn man ihr Radical angeben sollte, und daraus schon mögen Sie die Bedeutung entnehmen, welche eine solche Bestimmung hatte. In der Wahl lag gewissermaassen ein Resumé der ganzen Untersuchung, denn die Spaltungsproducte waren gegeben, wenn man das Radical kannte; dieses freilich war selbst zusammengesetzt, mit seinem Zerfallen aber hörten die verwandtschaftlichen Beziehungen auf, welche die Körper mit gleichem Radical unter einander verbanden. Dass sich das Radical wie ein Element verhielt, hatte sich mehr und mehr bestätigt, es ging nicht nur mit Elementen Verbindungen ein, sondern es war auch aus diesen isolirbar. Wie weit man in dieser Vergleichung ging, zeigt Ihnen ein Wort, das ich einer Dumas und Liebig gemeinschaftlichen Abhandlung entnehme[58]): „Die organische Chemie besitzt ihre eigenen Elemente, welche bald die Rolle des Chlors oder Sauerstoffs, bald aber auch die eines Metalles spielen. Cyan, Amid, Benzoyl, die Radicale des Ammoniaks, der Fette, des Alkohols und seiner Derivate, bilden die wahren Elemente der organischen Natur, während die einfachsten Bestandtheile, wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, erst zum Vorschein kommen, wenn die organische Materie zerstört ist.“ Sie werden daher begreiflich finden, dass man sich die Atome, welche zu einer solchen Gruppe zusammentraten, durch stärkere Kräfte zusammengehalten dachte, als diejenigen waren, welche sie mit anderen Atomen verbanden. Dadurch erhielt das Radical in den Ideen der damaligen Chemiker eine sehr reale Bedeutung; es existirte in der Verbindung, weshalb auch in einem bestimmten Körper nur ein Radical angenommen werden konnte, denn es war nur Eines vorhanden. Und so mussten denn mit der stets wachsenden Bedeutung, welche das Radical einer Substanz für die Ansicht über ihre Constitution erhielt, nothwendig auch über die Wahl desselben Divergenzen entstehen, je nach den Spaltungsproducten,

---

58) Comptes rendus V, 567.

welche man als die wichtigsten annahm. Die so hervorgerufenen Discussionen waren der Weiterentwicklung der Wissenschaft sehr förderlich. Jeder suchte seine Anschauung durch Gründe zu stützen, und diese konnte er nur in den Reactionen der Verbindung finden. Wir verdanken diesen Discussionen daher eine sehr genaue Kenntniss gewisser Körperclassen.

Sie werden hoffentlich diese Auseinandersetzungen nicht überflüssig gefunden haben; dieselben sollten dazu dienen, Ihnen die Wichtigkeit der Radicaltheorie, deren weitere Ausbildung uns in der nächsten Vorlesung beschäftigen wird, verständlich zu machen.

Achte Vorlesung.

Weitere Ausbildung der Radicaltheorie. — Ansichten über Alkohol und seine Derivate. — Substitutionserscheinungen. — Dumas' Regel. — Kerntheorie. — Aequivalent des Stickstoffs.

Wir stehen mitten in der Entwickelung der Radicaltheorie. In der letzten Vorlesung habe ich versucht, Ihnen die Bedeutung des Radicals auseinanderzusetzen, heute will ich mich näher mit seiner Natur beschäftigen. Sie sind schon auf die Streitigkeiten vorbereitet, welche die Wahl einer bestimmten Atomgruppe als Radical einer Verbindung hervorgerufen hat, und ich halte es für meine Aufgabe, Sie zu Zeugen der wichtigsten Kämpfe zu machen. Namentlich war es die Constitution des Alkohols und der sich von ihm ableitenden Aetherarten, bei denen die Meinungsverschiedenheiten zum Ausbruch kamen, und da nicht zu leugnen ist, dass gerade die Auffassung dieser Verbindungen einen wesentlichen Einfluss auf die allgemeinen Ansichten ausübte, da ferner die bedeutendsten Männer unserer Wissenschaft an diesen Discussionen Theil genommen haben, so will ich an dieser Körpergruppe zu zeigen versuchen, wie mannigfaltig und widersprechend die Auffassungen über die Lagerung der Atome waren.

Schon in der letzten Vorlesung habe ich mich mit der sogenannten Aetherintheorie beschäftigt, welche durch eine

Vergleichung der Aetherarten mit den Ammoniaksalzen entstand. In diesen war dabei das Radical NH_3 angenommen, und wenn man auch der ganzen Auffassungsweise den Dualismus nicht abstreiten kann, so war sie doch nicht im Einklange mit den sonstigen Ansichten über Salze. Es existirte damals schon eine andere Theorie der Ammoniakverbindungen, nach welcher sie keine Ausnahmestellung hatten, sondern einer rein dualistischen Betrachtung unterworfen waren.

Die Grundlage dieser Hypothese bildet das Radical Ammonium, das, wie Sie wissen, Davy in die Wissenschaft eingeführt hatte[1]. Ampère[2] und Berzelius[3] hatten dann hauptsächlich beigetragen, demselben Geltung zu verschaffen. Der Vortheil dieser Auffassung gegenüber der anderen, bei einer rein dualistischen Grundlage, ist nicht abzuleugnen; denn hier erscheinen die Ammoniak- (Ammonium-) Verbindungen den gewöhnlichen Salzen analog, was ihr Verhalten nothwendig erscheinen liess. Man hat nämlich[4]:

Salmiak	$(N_2H_8)Cl_2$	KCl_2	Chlorkalium
Schwefelsaures Ammoniak	$(N_2H_8)OSO_3$	$KOSO_3$	Schwefelsaures Kali
Salpetersaures "	$(N_2H_8)ON_2O_5$	KON_2O_5	Salpetersaures "
Essigsaures "	$(N_2H_8)OC_4H_6O_3$	$KOC_4H_6O_3$	Essigsaures "

Es ist nun klar, dass man diese Art der Betrachtung auch auf die zusammengesetzten Aether übertragen konnte, indem man in denselben das Radical C_4H_{10} statt C_4H_8 annahm. Berzelius that diesen Schritt im Jahre 1833[5]. Er wurde dazu nicht nur durch seine Vorliebe zu der Ammoniumtheorie, sondern auch durch neu aufgefundene Thatsachen geführt, die ich hier mittheilen will.

---

[1]) Siehe S. 83. — [2]) Ann. de Chimie et de Phys. (2) II, 16, Anm. — [3]) Gilbert, Ann. der Phys. XLVI, 131; Berzelius, Lehrb. d. Chem., 3. Auflage. — [4]) Berzelius nimmt als ein Atom Ammonium NH_4 an, doch kommt dies in Verbindung ebenso wenig vor wie ein Atom Ammoniak NH_3, sondern es tritt immer das Doppelatom $\overline{N}H_4 = N_2H_8$ auf. Schon der Isomorphismus des Chlorammoniums mit dem Chlorkalium musste ihn bewegen, $\overline{N}H_4 . Cl_2$ und nicht $(NH_4)_2Cl_2$ zu schreiben. — [5]) Pogg. Ann. der Phys. u. Chem. XXVIII, 626.

Magnus hatte in demselben Jahre durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Alkohol und Aether die Aethion- und Isäthionsäure entdeckt[6]). Die letztere war durch Zersetzung der anderen mit Wasser erhalten worden und sollte den Analysen nach mit ihr isomer sein. Ihr Barytsalz erhielt der herrschenden Aetherintheorie zufolge die Formel $C_4H_8 + 2SO_3 + BaO + H_2O$; nach Magnus war es als Verbindung von Aether und wasserfreier Schwefelsäure mit Baryt aufzufassen. Liebig's und Wöhler's Analysen des weinschwefelsauren (äthylschwefelsauren) Baryts[7]), welche durch Magnus bestätigt worden waren[8]), hatten für denselben die Zusammensetzung $C_4H_8 + 2SO_3 + BaO + 2H_2O$ festgestellt, d. h. es sollte ein Atom Wasser mehr darin enthalten sein, als in der neu entdeckten Verbindung. Berzelius macht nun darauf aufmerksam, dass diese durch Kochen mit Wasser nicht in Weinschwefelsäure übergeführt werden könne, und dass deshalb die den Formeln zu Grunde liegende Betrachtungsweise, wonach in diesen Substanzen fertig gebildetes Wasser vorhanden, irrig sei. Alkohol und Aether sind nach ihm Oxyde zweier Radicale und zwar von C_2H_6 und von $\text{Ȼ}_2\text{Ħ}_5 = C_4H_{10}$. Die zusammengesetzten Aether blieben dadurch aus Aether, κατέξοχὴν, und Säure zusammengesetzt, allein es war in denselben kein Wasser mehr vorhanden, und sie wurden den Salzen vergleichbar:

Aether	$C_4H_{10}O$	KO	Kali
Haloidäther (Chloräthyl)	$C_4H_{10}Cl_2$	KCl_2	Chlorkalium
Essigäther	$C_4H_{10}O + C_4H_6O_3$	$KO + C_4H_6O_3$	Essigsaures Kali
Salpeteräther	$C_4H_{10}O + N_2O_5$	$KO + N_2O_5$	Salpeters. Kali.

Berzelius sah die Wichtigkeit seines Vorschlages sehr wohl ein. Er hatte jetzt erreicht, wonach er längst getrachtet hatte. Auch auf die organischen Verbindungen oder doch wenigstens die bestuntersuchte Gruppe derselben war die dualistische Anschauung anwendbar, er hält die Freude, die ihm dies verursacht, nicht zurück. Er spricht es aus, dass die organischen Körper jetzt nach Art der mineralischen als

[6]) Ann. der Chem. u. Pharm. VI, 152. — [7]) Ibid. I, 37. — [8]) Magnus l. c.

binäre Gruppen aufzufassen seien, dass dabei nur zusammengesetzte Radicale die Rolle der anorganischen Elemente spielen, eine Ansicht, welche Dumas und Liebig später in einer besonderen Abhandlung ausführlich entwickeln[9]) (vergl. S. 139).

Der Grund zum Zerwürfniss war jetzt vorhanden, und nicht lange sollte es dauern, so brach der Kampf aus. Die nächste Anregung dazu giebt Liebig, welcher der Aetherintheorie den Fehdehandschuh hinwirft[10]). Diese hat nach ihm keine Berechtigung, und alle Gründe, die man zu ihren Gunsten anführen könne, sollen auf falschen Versuchen beruhen. Zu diesen gehört zuerst eine Beobachtung Hennel's[11]), nach welcher die Schwefelsäure Aetherin (ölbildendes Gas) absorbire und direct Weinschwefelsäure erzeuge. Liebig versucht nachzuweisen, dass das Aetherin Hennel's mit Alkohol und Aetherdampf verunreinigt gewesen ist, und dass das reine Gas nicht von Schwefelsäure absorbirt wird[12]). Er greift dann die Formeln der Zeise'schen Platinchlorürverbindungen an, welche nach ihrem Entdecker aus Aetherin, Platinchlorür und Chlorkalium bestehen sollen[13]). Liebig glaubt aus den Analysen Zeise's und aus den Reactionen der Substanz schliessen zu dürfen, dass nicht Aetherin, sondern Aether in denselben enthalten ist. Schliesslich bestreitet er die Existenz des von Dumas und Boullay dargestellten äthyloxalsauren (oxalweinsauren) Ammoniaks, welches diese aus Oxaläther und trockenem Ammoniakgas dargestellt hatten[14]). Nach Liebig bildet sich derselbe Körper bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak und ist identisch mit Oxamid. — Damit schienen alle Anhaltspunkte der Aetherintheorie zerstört, und indem unser grosser Landsmann dieses hervorhebt, bekennt er sich zu Berzelius' Hypothese über die ätherartigen Verbindungen und weicht von ihm nur in der Auffassung des Alkohols ab. Auch in diesem

---

[9]) Comptes rendus V, 567. — [10]) Ann. der Chem. u. Pharm. IX, 1. — [11]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. XIV, 282. — [12]) Berthelot hat später gezeigt, dass durch starkes Schütteln eine Absorption bewirkt werden kann. — [13]) Mag. f. Pharm. XXXV, 105; Pogg. Ann. XXI, 533. — [14]) Ann. de Chim. et de Phys. XXXVII, 15.

nimmt er das Radical C_4H_{10} an, welches er Aethyl nennt, und zwar ist für ihn der Alkohol das Hydrat des Aethers, $C_4H_{10}O, H_2O$. Dass hierdurch in einem Volumen Alkohol die halbe Menge von Atomen vorausgesetzt wurde, wie in demselben Volumen Aether, war für Liebig kein Hinderungsgrund. Man war jetzt weiter als je entfernt, Avogadro's Hypothese zu adoptiren, wie aus folgenden Aeusserungen Liebig's zu entnehmen ist [15]).

„Abgesehen von dem Widerspruch, der darin liegt, wenn dem Aether als einem Oxyd die Fähigkeit abginge, sich auch mit Wasser zu einem Hydrate zu verbinden, während er sich, wie andere Oxyde mit Säuren, und sein Radical wie die Metalle mit den Salzbildern zu vereinigen vermag, so kann das specifische Gewicht des Alkoholdampfes nicht als Grund für seine Constitution als ein Oxyd eines anderen Radicals angesehen werden; ich glaube im Gegentheil, dass gerade der Umstand, dass sich Aether und Wasserdampf in gleichen Raumtheilen und ohne Verdichtung vereinigen, für die Meinung spricht, dass diese Verbindung, nämlich der Alkohol, ein Hydrat des Aethers ist . . . In der Bildung des Benzoeäthers aus absolutem Alkohol und Chlorbenzoyl sehen wir eine Wasserzersetzung, die sich nur auf die Zerlegung des Hydratwassers erstreckt.“

Liebig war in seiner Argumentation zu weit gegangen: Zeise und Dumas protestirten mit Recht dagegen. Ersterer wiederholt seine frühere Untersuchung über das entzündliche Platinchlorür und findet die ersten Resultate bestätigt; in der vom Krystallwasser befreiten Verbindung ist kein Sauerstoff mehr vorhanden, es kann darin also auch kein Aether angenommen werden, nur Aetherin [16]). Auch Dumas hält seine früheren Versuche aufrecht [17]). Er zeigt die Verschiedenheit der Einwirkung von wässerigem und trockenem

---

[15]) Ann. d. Chem. u. Pharm. IX, 16. — [16]) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXIII, 1. — [17]) Annales de Chim. et de Phys. LIV, 225. Ann. der Chem. u. Pharm. X, 277; ibid. XV, 52.

gasförmigem Ammoniak; nur im ersten Falle bildet sich Oxamid, Ammoniakgas aber erzeugt den von ihm früher beschriebenen Körper, den er jetzt Oxamäthan nennt und dem er die Formel C_4O_3, NH_3, C_4H_4 ($C=6$) beilegt[18]. Dumas bleibt deshalb auch bei seiner alten Ansicht stehen und weist darauf hin, dass von ihm die Idee herrühre, wonach der Aether (Schwefeläther) die Base der zusammengesetzten Aether sei, nach ihm der ganze Inhalt der Aethyltheorie, während er einen Schritt weiter gehe, indem er sich den Aether selbst aus Wasser und ölbildendem Gas zusammengesetzt denke.

Dumas hatte hierin Recht. Aber gerade dieser eine Punkt, in dem er und Liebig auseinandergingen, und den Liebig schon früher hervorgehoben hatte[19], die Annahme Dumas', nach der im Aether zwei Wasserstoffatome eine von den übrigen verschiedene Rolle spielten, gerade diese bekämpfte der deutsche Forscher. Die Entdeckung der Mercaptane durch Zeise[20] geben Liebig Gelegenheit, neue Beweise für die Richtigkeit seiner Ideen beizubringen[21]. Er betrachtet diese Verbindungen als dem Alkohol analog; sie sind aus Schwefeläthyl, $C_4H_{10}S$, und Schwefelwasserstoff, H_2S, zusammengesetzt, und ihre so interessanten Metallverbindungen beweisen, dass darin wirklich zwei Atome Wasserstoff vorhanden sind, welche sich verschieden verhalten von den übrigen. Zwei Jahre später, 1836, stellt er dann nochmals alle Gründe zusammen, welche beide Ansichten für und gegen sich haben[22], und glaubt schliesslich aus den verschiedensten Thatsachen, namentlich aus den von Dumas damals schon entdeckten Substitutionserscheinungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass der Aether kein Hydrat, sondern ein Oxyd sei.

Damit war der Gegenstand noch immer nicht erledigt. In der mit Peligot gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung des Holzgeistes hatte Dumas neue Stützen für seine

---

[18]) Es scheint, als ob Dumas nach seinen früheren Versuchen 1 Atom Wasser mehr angenommen habe; doch geben die Analysen darüber keine sichere Entscheidung. — [19]) Ann. der Chem. u. Pharm. IX, 15. — [20]) Ibid. XI, 1. — [21]) Ibid. XI, 10. — [22]) Ibid. XIX, 270 Anmerkung.

Ansichten gefunden [23]). Es war ihm gelungen, die Zusammensetzung dieses Körpers, welchen verschiedene Chemiker ohne Erfolg in Angriff genommen hatten, festzustellen. Er hatte gezeigt, wie derselbe seinem ganzen Verhalten nach die grösste Aehnlichkeit mit dem Alkohol besitzt, ebenso wie dieser ätherartige Verbindungen mit Säuren eingeht, und er setzt deshalb darin das Radical C_2H_4, Methylen, voraus, polymer mit Aetherin. Von Neuem werden die Vortheile dieser Betrachtungsweise hervorgehoben, welche nicht zu der Annahme hypothetischer Radicale führe [24]).

Die Discussion zwischen Berzelius, Dumas und Liebig, von der ich Ihnen einige Auszüge mittheilte, war für unsere Wissenschaft von grossem Nutzen. Die Thatsachen wurden von den verschiedensten Seiten beleuchtet, und dies war der Fortentwickelung weit günstiger, als wenn Eine theoretische Ansicht zu sehr in den Vordergrund getreten wäre. Die genannten Chemiker waren in jener Zeit die Repräsentanten unserer Wissenschaft, um sie schaarten sich die anderen Forscher. Nur Wenige derselben vertraten selbstständige Ansichten, und die Chemie war demnach in drei Lager getheilt. Freilich wurde im Jahre 1837 eine Art Waffenstillstand geschlossen: bei einer persönlichen Zusammenkunft bekehrte Liebig Dumas zu seinen Ansichten, und wir sehen die beiden Gelehrten eine wissenschaftliche Abhandlung gemeinschaftlich publiciren [25]), in welcher sie mittheilen, die organische Chemie von nun an mit vereinten Kräften und von gleichem Gesichtspunkte aus bearbeiten zu wollen, alle noch nicht durch sie untersuchten Körper in ihren Laboratorien analysiren zu lassen, weitere Forschungen in den verschiedensten Richtungen durch ihre Schüler anzubahnen und die Arbeiten Anderer einer strengen Kritik und Controle zu unterwerfen. Doch war die Verbindung nur für kurze Zeit geschlossen, nach einem Jahre

---

[23]) Annales de Chim. et de Phys. LVIII, 5; Ann. der Chemie u. Pharm. XIII, 78; XV, 1. — [24]) Dumas und Peligot glauben das Methylen isoliren zu können. — [25]) Comptes rendus V, 567.

schon ist sie aufgehoben, und Jeder lenkt in besondere Bahnen ein, die mehr und mehr divergiren. Im Jahre 1840 stehen sich Beide schon wieder feindlich gegenüber, wenn auch vielleicht in ihren Aeusserungen vorsichtiger und höflicher als früher.

Dumas hatte in der Zwischenzeit Beobachtungen gemacht, welche ihn veranlassten, mit allen Traditionen zu brechen, den Dualismus und die elektrochemische Theorie zu verlassen und Ansichten auszusprechen, die namentlich Berzelius aufs Heftigste angriff. Dieser, der bisher den wesentlichsten Antheil an der Entwickelung der Wissenschaft genommen hatte, der mit seinen Theorien den Gegnern die Spitze bot und mit Liebig und Dumas um die Palme gerungen hatte, versucht jetzt ohne Erfolg Dumas' und Laurent's Ideen die seinigen gegenüberzustellen. Er stützt sich auf unbegründete Hypothesen, die erst viel später, durch Kolbe, einen realen Boden, und dadurch eine wissenschaftliche Bedeutung erhalten.

Ehe wir uns zu dieser Periode, zu der Substitutions-, Kern- und Paarlingstheorie wenden, müssen wir noch einer weiteren Entwickelung der Radicale im früheren Sinne gedenken, mit der dann die verschiedenen Auffassungen über Alkohol und die davon sich ableitenden Verbindungen abschliessen.

Regnault hatte bei seiner Untersuchung des Oels der holländischen Chemiker gefunden, dass dasselbe bei der Destillation mit Kalihydrat Salzsäure verliert, und einen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_6Cl_2$ erzeugt [26]). Er fasst denselben als das Chlorür des Radicals Aldehyden, C_4H_6, auf und bestätigt seine Anschauungsweise durch die Darstellung der Brom- und Jodverbindung dieses Radicals, welches er auch im Aldehyd und in der Essigsäure voraussetzt. Er schreibt:

C_4H_6	Hypothetisches Radical Aldehyden
C_4H_6, Cl_2	Chloraldehyden
C_4H_6, Br_2	Bromaldehyden
$C_4H_6, Cl_2 + H_2Cl_2$	Chlorkohlenwasserstoff (Aethylenchlorür)

---

[26]) Annalen der Chemie und Pharm. XV, 60.

$C_4H_6, Br_2 + H_2Br_2$ Bromkohlenwasserstoff
$C_4H_6, O \quad + H_2O$ Aldehyd
$C_4H_6, O_3 \quad + H_2O$ Essigsäure.

Diese Untersuchung Regnault's, im Jahre 1835 ausgeführt, war durch Liebig angeregt und sollte Dumas beweisen, dass selbst in dem Aethylenchlorür nicht das Radical Aetherin vorhanden sei; sie sollte die Aetherintheorie stürzen und mag auch viel dazu beigetragen haben, Dumas zum Aufgeben seiner früheren Ansichten zu bewegen. Freilich hat in Folge dieser Arbeit auch Liebig das Radical Aethyl verlassen und die ätherartigen Verbindungen durch die Annahme von Acetyl, C_4H_6, zu erklären gesucht[27]. Wieder werden diese Körper mit den Ammoniaksalzen verglichen, doch wird jetzt in den letzteren das Radical Amid vorausgesetzt.

Acetyl	$Ac = C_4H_6$	$Ad = N_2H_4$	Amid
Oelbildendes Gas	AcH_2	AdH_2	Ammoniak
Aethyl	AcH_4	AdH_4	Ammonium
Aether	AcH_4O	AdH_4O	Ammoniumoxyd
Aethylchlorür	AcH_4Cl_2	AdH_4Cl_2	Salmiak
Alkohol	$AcH_4O + H_2O$	$AdH_4O + H_2O$	
Mercaptan	$AcH_4S + H_2S$	$AdH_4S + H_2S$	Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium
Isäthionsäure	$AcH_2 + 2SO_3$	$AdH_2 + SO_3$	Rose's wasserfreies schwefelsaures Ammoniak.
Essigsäure	$AcO + O_2$		
Aldehyd	$AcO + H_2O$		

Für die Ammoniaksalze und die zusammengesetzten Aether waren also drei Ansichten aufgestellt worden, die sich von einander nur durch die Anzahl von Wasserstoffatomen unterschieden, welche man im Radical annahm. Es sind diese:

1) die Ammoniaktheorie von Lavoisier entsprechend der Aetherintheorie von Dumas und Boullay;
2) die Ammoniumtheorie von Davy, Ampère und Berzelius entsprechend der Aethyltheorie von Berzelius und Liebig;

[27]) Annalen der Chem. u. Pharm. XXX, 229.

3) die Amidtheorie von Davy und Liebig entsprechend der Acetyltheorie von Regnault und Liebig.

Liebig glaubte durch seine neue Hypothese alle Schwierigkeiten überwunden, alle Streitigkeiten, ob Aethyl-, ob Aetherintheorie, entschieden zu haben, und schliesst seine Abhandlung mit folgenden Worten: „Beide früher entgegenstehende Ansichten haben, wie man leicht bemerkt, unter diesem Gesichtspunkte einerlei Grundlage, und jede weitere Frage über die Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Theorie ist damit von selbst erledigt."

Liebig hatte in gewisser Beziehung Recht; die Frage, ob Aethyl oder Aetherin im Alkohol vorhanden sei, wurde nicht mehr discutirt, nicht etwa, weil man das Acetyl vorzog, sondern weil man anfing, den Radicalen eine andere Bedeutung zu geben. Die Substitutionserscheinungen, welche man damals schon kannte, wurden nach und nach von allgemeiner Anwendbarkeit und mit der Entdeckung der Trichloressigsäure gewannen die Hypothesen, welche Dumas und Laurent aufgestellt hatten, einen grossen Einfluss. Dadurch wurde nicht nur die Radicaltheorie in der jetzigen Form bedroht, sondern auch die Basis der chemischen Betrachtungsweise, der Dualismus und die elektrochemische Theorie angegriffen und schliesslich aus der Wissenschaft verdrängt. Sie führten dazu, die Radicale als veränderlich, die chemischen Verbindungen als etwas Einheitliches — Unitares — zu betrachten, und die Zweitheilung als willkürlich zu verdammen; in noch späterer Zeit dann, im Verein mit den aus der Theorie der mehrbasischen Säuren sich entwickelnden Begriffen, zu einer Revidirung der Atomgrösse bei Verbindungen, zu der Feststellung des chemischen Molecüls und zur Typentheorie. Gleichzeitig nimmt der Aequivalentbegriff eine festere Form an und wird von dem des Atoms getrennt: man erkennt, dass die Atome nicht äquivalent, sondern verschiedenwerthig sind; es bildet sich die Atomicitätstheorie aus, welche zu der Bestimmung der rationellen Constitution, wie wir sie heute verstehen, angeregt hat.

Lassen Sie uns diese an Entdeckungen und Hypothesen reiche Zeit nicht nur von der Vogelperspective, sondern auch in der Nähe betrachten. Sie werden dabei erkennen, dass die Entwickelung der Chemie in den letzten 50 Jahren an interessanten und bedeutenden Momenten keiner Periode unserer Wissenschaft nachsteht. Die Theilnahme an derselben wird eine stets wachsende, und es ist eine schwierige Aufgabe, aus dem ungeheuren Material, welches in dieser Zeit bearbeitet wurde, das herauszusuchen, was wesentlich und fördernd war, die Entwicklung der Ideen so zu geben, dass sie logisch und zugleich der Wirklichkeit entsprechend ist, Jedem Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, und doch nicht über Einzelheiten oder Prioritätsstreitigkeiten den Faden zu verlieren.

Die Geschichte dieser Epoche ist noch niemals im Zusammenhange beschrieben worden *), und wenn ich einen solchen Versuch wage, so geschieht dies, wohl wissend, dass eine objective Darstellung dieser Zeit kaum möglich ist, und dass ich dabei eher den Kritiker als den Historiker abgebe. Ich habe mich jedoch bestrebt, diesen Auseinandersetzungen dadurch einigen Werth zu verleihen, dass ich stets darauf bedacht war, der Wahrheit so nahe zu kommen, wie mir möglich, und mich nicht von Vorurtheilen oder Persönlichkeiten leiten zu lassen.

Schon der Begriff Aequivalenz konnte zu dem der Ersetzbarkeit oder Substitution führen: die Mengen zweier Säuren waren dann äquivalent, wenn sie dieselbe Quantität Base sättigten. In einem neutralen Salze konnte also eine Säure durch ihr Aequivalent ersetzt werden, ohne dass die Neutralität aufgehoben wurde. Mehr Berechtigung erhielt der Ausdruck „Ersetzbarkeit", nachdem Mitscherlich die Erscheinungen des Ismorphismus studirt hatte, man konnte jetzt sagen, dass gewisse Elemente in einem Krystall ohne Aenderung der Form durch andere vertreten werden. Diese Sub-

*) Wurtz, Histoire des doctrines chimiques, erschien erst während des Drucks der ersten Auflage dieser Vorlesungen und H. Kopp's Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit erst einige Jahre nachher.

stitutionen hatten dabei die Eigenthümlichkeit, dass sie an keine Gewichtsverhältnisse gebunden waren, und um so auffallender erscheint es vielleicht, dass gerade sie ein wesentliches Hülfsmittel für die Atomgewichtsbestimmungen wurden; dem lag eben die Hypothese zu Grunde, dass ein Atom nur durch ein anderes ersetzt werden konnte, d. h. dass die Zahl der Atome in isomorphen Verbindungen identisch sein soll. Da man überhaupt aber nur chemisch ähnliche Substanzen verglichen hatte, so war durch den Isomorphismus wohl ein Ausbau der herrschenden Ansichten möglich gewesen, aber diese Classe von Erscheinungen hatte niemals zu einem Angriff gegen das System geführt.

Ein solcher entstand aber jetzt aus einer Reihe von Thatsachen, auf die ich hier eingehen muss. Gay-Lussac hatte die Beobachtung gemacht, dass beim Bleichen des Wachses durch Chlor für jedes austretende Volumen Wasserstoff ein gleiches Volumen Chlor aufgenommen wird [28]). Aehnliches hatte er bei der Einwirkung von Chlor auf Blausäure gefunden. Wöhler und Liebig hatten in der früher schon besprochenen Abhandlung über die Benzoylverbindungen bei der Behandlung des Bittermandelöls mit Chlor das Chlorbenzoyl entdeckt und bemerken ausdrücklich, dass dieses aus dem Bittermandelöl gebildet werde, indem 2 Atome Chlor an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff treten [28 a]). Dumas untersucht im Jahre 1834 die Einwirkung des Chlors auf das Terpentinöl [29]), wobei auch wieder jedes austretende Volumen Wasserstoff durch ein gleiches Volumen Chlor ersetzt wird. Als er dann die Zersetzungsproducte des Alkohols durch Chlor und Chlorkalk studirt, um die Natur und Bildungsweise des Chlorals und Chloroforms aufzuklären, bringt er die von Gay-Lussac für einen Fall beobachtete empirische Regel in folgende allgemeine Form [30]):

---

[28]) Gay-Lussac, Leçons de Chimie. — [28 a]) Annalen der Pharmacie III, 263. 1832. — [29]) Annales de Chim. et de Phys. (2) LVI, 400. — [30]) Ibid. LVI, 113.

1) Wird ein wasserstoffhaltiger Körper der dehydrogenisirenden Einwirkung des Chlors, Broms oder Jods ausgesetzt, so nimmt er für jedes Volumen Wasserstoff, das er verliert, ein diesem gleiches Volumen Chlor, Brom etc. auf.

2) Enthält der Körper Wasser, so verliert er den diesem entsprechenden Wasserstoff ohne Ersatz.

Die zweite Regel wurde hauptsächlich aufgestellt, um die Bildung des Chlorals zu erklären und gleichzeitig die von Dumas vor sechs Jahren für den Alkohol adoptirte Formel $C_8H_8 + 2H_2O$ ($C = 6$) zu rechtfertigen. Die Erscheinungen der Substitution sollen nach Dumas einen neuen Beweis liefern von der Verschiedenheit der Wasserstoffatome, von denen acht mit Kohlenstoff und vier mit Sauerstoff verbunden seien. Nur bei den ersteren findet Vertretbarkeit statt, während die anderen ohne Ersatz entzogen werden.

Man hat $(C_8H_8 + 2H_2O) + 4Cl = \underset{\text{Aldehyd}}{C_8H_8O_2} + 4HCl$

$$C_8H_8O_2 + 12Cl = \underset{\text{Chloral.}}{C_8H_2Cl_6O_2} + 6HCl$$

Die allgemeine Gültigkeit der von ihm aufgestellten Gesetzmässigkeiten sucht Dumas noch an verschiedenen Beispielen nachzuweisen: indem er die richtige Zusammensetzung des Oels der Holländer feststellt, weist er darauf hin, dass der durch Chlor daraus entstehende, von Faraday untersuchte [31]) Chlorkohlenstoff ein neues Argument für die Richtigkeit seiner Ansichten liefert; ein solches findet er auch in der Einwirkung von Chlor auf Blausäure und Bittermandelöl etc.

Damit begnügt sich Dumas nicht. Er geht noch einen Schritt weiter, indem er Oxydationen als Substitutionserscheinungen auffasst, so z. B. den Uebergang des Alkohols in Essigsäure [32]). Hier wird jedes austretende Volumen Wasserstoff durch $1/2$ Volumen Sauerstoff ersetzt. Man hat nämlich:

$$\underset{\text{Alkohol}}{(C_8H_8 + H_4O_2)} + O_4 = \underset{\text{Essigsäure.}}{(C_8H_4O_2 + H_4O_2)} + H_4O_2.$$

---

[31]) Phil. Trans. 1821, 47. — [32]) Annales de Chim. et de Phys. (2) LVI, 143.

Ebenso wird die Bildung der Benzoësäure aus dem Bittermandelöl erklärt:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C_{28}H_{10}O_2 . H_2} + O_2 = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_{28}H_{10}O_2 . O} + H_2O.$$

Um die Einwirkungen des Sauerstoffs durch seine Regel begreifen zu können, drückt er diese in folgender Weise aus: wird eine Verbindung der dehydrogenisirenden Wirkung eines Körpers ausgesetzt, so nimmt sie von diesem eine dem verlorenen Wasserstoff äquivalente Menge auf.

In dieser Fassung scheint mir Dumas' Satz am bedeutendsten. Er zeigt uns, dass gleiche Volumen Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod äquivalent sind, während sie nur den halben Werth eines Sauerstoffvolumens haben. Hier tritt also klar der Unterschied zwischen beiden hervor; es ist der Anfang einer Trennung von Atom und Aequivalent.

Die Erscheinungen der Substitution oder Metalepsie, wie sie Dumas nannte, wurde in den folgenden Jahren sowohl von ihm selbst, als auch von Peligot[33]), Regnault[34]), Malaguti[35]), aber namentlich von Laurent weiter verfolgt, und es sind namentlich die selbstständigen Erweiterungen, welche der Letztere Dumas' Regel gegeben hat, die wir jetzt ins Auge fassen wollen.

Laurent hat die Chemie durch eine sehr grosse Reihe experimenteller Arbeiten bereichert, welche leider in manchen Fällen der nöthigen Genauigkeit entbehren; es standen ihm nur sehr geringe materielle Mittel zu Gebote, und statt sich deshalb auf wenige Gebiete zu beschränken, hat Laurent, der höchst ideenreich war, vorgezogen, Vieles anzufangen und oberflächlich durchzuführen. Hierdurch verdarb er seinen Ruf als Experimentator und ward gleich beim Beginn seiner wissenschaftlichen Thätigkeit angefeindet, später aber namentlich von Berzelius und Liebig unverhältnissmässig schlecht be-

---

[33]) Ann. der Chemie und Pharm. XII, 24; XIII, 76; XIV, 50; XXVIII, 246. — [34]) Ibid. XVII, 157; XXVIII, 84; XXXIII, 310; XXXIV, 24 etc. — [35]) Ibid. XXIV, 24; XXV, 272; XXXII, 15; LVI, 268 etc.

handelt. Dies wirkte natürlich auf ihn zurück, er ging seinen eigenen Weg und ward immer unverständlicher, namentlich durch eine Nomenclatur, die fast nur von ihm gebraucht wurde. Viele seiner geistreichen und originellen Ideen gingen dadurch unserer Wissenschaft verloren oder werden Anderen als Verdienst zugeschrieben; Vieles ward uns erst durch Gerhardt überliefert, der ein langjähriger Freund und Mitarbeiter Laurent's war, und mit einer bestimmten Ausdrucks- und Auffassungsweise vielleicht weniger Geist, aber mehr Klarheit verband.

Schon frühe hatte Laurent angefangen, sich mit den Substitutionserscheinungen zu beschäftigen; er studirte zuerst das Naphtalin und dessen Derivate [36]), dann gleichzeitig mit Regnault die Abkömmlinge des Aethylenchlorürs [37]), später die Einwirkung von Chlor auf zusammengesetzte Aether [38]), auf die Destillationsproducte des Theers, hauptsächlich auf Phenol [39]) etc.

Durch diese vielfachen Untersuchungen überzeugte sich Laurent sehr bald, dass die Form, welche Dumas dem Substitutionsgesetz gegeben hatte, keine allgemein richtige war, dass in sehr vielen Fällen mehr oder weniger Chlor- oder Sauerstoffäquivalente aufgenommen werden als Wasserstoffäquivalente verloren gehen, und umgekehrt; dass dies sogar bei Verbindungen stattfindet, welche keinen Sauerstoff enthalten, für welche also die Ausnahme nicht durch Dumas' zweite Regel erklärt werden konnte [40]). Gleichzeitig aber weist Laurent darauf hin, dass das substituirte Product, wenn es eben durch äquivalente Vertretung entstanden ist, noch gewisse Analogien mit dem ursprünglichen zeigt, und er behauptet, dass das eintretende Chlor den Platz des ausgeschiedenen Wasserstoffs einnimmt und gewissermaassen dessen Rolle spielt. Seine An-

---

[36]) Ann. der Chemie und Pharm. VIII, 8; XIX, 38; XXXV, 292; XLI, 98; LXXII, 297; LXXVI, 298 etc. — [37]) Ibid. XII, 187; XVIII, 165; XXII, 292. — [38]) Ibid. XXII, 292. — [39]) Ibid. XXII, 292; XXIII, 60; XLIII, 200 etc. — [40]) Siehe S. 153.

schauungen lassen sich etwa in folgender Weise wiedergeben[41]):

Viele organische Substanzen verlieren, wenn sie mit Chlor behandelt werden, eine gewisse Zahl Wasserstoffäquivalente, welche als Salzsäure entweichen; dem eliminirten Wasserstoff substituirt sich eine gleiche Zahl Chloräquivalente, so dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der ursprünglichen Substanz nicht wesentlich verändert werden. Die Chlormolecüle nehmen daher den durch die Wasserstoffmolecüle leer gelassenen Raum ein. Das Chlor spielt gewissermaassen in der neuen Verbindung dieselbe Rolle, wie der Wasserstoff in der ursprünglichen Substanz[42]).

Laurent sucht sich einen Ausdruck der beobachteten Thatsachen und der darauf gegründeten Hypothesen in der sogenannten Kerntheorie[43]). Diese ist für unsere Wissenschaft, in der sie keine allgemeine Anerkennung fand, dadurch von Bedeutung, dass wir viele darin niedergelegte Ideen, wenn auch in einer anderen Form, adoptirt haben, und dass sie von Gmelin dem organischen Theile seines vortrefflichen Handbuches zu Grunde gelegt wurde. Ich will deshalb auch die Hauptsätze seiner Ansichten hervorheben.

Nach Laurent sind in allen organischen Verbindungen gewisse Kerne enthalten, welche entweder ursprüngliche (Stammkerne, radicaux fondamentaux) oder abgeleitete genannt werden. Die ersteren sind Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff, in welchen das gegenseitige Verhältniss der Anzahl Atome

---

41) Méthode de Chimie par Laurent p. 242; Thèse de docteur, Paris, 20. décembre 1837, p. 11, 88 und 102; Annales de Chimie et de Phys. (2) LXIII, 384; Comptes rendus X, 413; Revue scientifique I, 161. — 42) Ich will hier daran erinnnern, gerade weil hierüber ein Prioritätsstreit entstand, vergl. Comptes rendus X, 409 und 511, dass schon Liebig und Wöhler in ihrer Untersuchung des Bittermandelöls annehmen, dass bei der Bildung des Benzoylchlorürs das Chlor an die Stelle des Wasserstoffs getreten sei (vergl. S. 152). — 43) Annales de Chimie et de Phys. (2) LXI, 125; vergl. auch Gmelin, Handbuch der Chemie IV, 16.

ein einfaches ist (1 zu 2, 3, 4 etc., 2 zu 3 etc.). Für ein bestimmtes Verhältniss existiren mehrere Kerne, die unter einander polymer sind. Diese Fundamentalradicale sind ausserdem noch so gewählt, dass die darin enthaltenen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome paarweise vorkommen.

Aus den Stammkernen entstehen die Nebenkerne durch Substitution des Wasserstoffs durch andere Elemente, z. B. durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Stickstoff etc. Später nimmt er auch eine Vertretung durch Radicale oder Atomgruppen an. Bei derartigen Reactionen gilt stets Dumas' Regel, d. h. es wird der abgegebene Wasserstoff durch äquivalente Mengen anderer Elemente ersetzt. Dies ist aber nicht die einzige Art der Veränderung, welche der Kern erfahren kann, und darin unterscheidet sich gerade Laurent von Dumas. Es können sich nämlich auch Atome und zwar in unbestimmter Menge an das Radical anlagern und von diesem wieder ohne Ersatz entfernt werden, während, wie gesagt, aus dem Kern kein Atom genommen werden kann, ohne dass sein Aequivalent eintritt, es würde sonst die Zerstörung der ganzen Gruppe erfolgen. Eine solche tritt unfehlbar ein, sobald Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure, Kohlenoxyd etc. der Verbindung entzogen wird; dann geht entweder eine vollständige Zersetzung vor sich, oder es bildet sich ein neuer Kern, dessen Beziehung zu dem ersten aber nicht weiter bestimmt wird. — Die Nebenkerne zeigen nach Laurent eine grosse Aehnlichkeit in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den Stammradicalen; die durch Anlagerung entstandenen abgeleiteten Kerne dagegen haben einen anderen Charakter erhalten. So bewirkt die Anlagerung von Wasserstoff und Sauerstoff (Wasser) meist die Bildung von Alkoholen, durch die Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff entsteht ein neutrales Oxyd, durch die von 4 Atomen Sauerstoff eine einbasische und durch die von 6 Atomen Sauerstoff eine zweibasische Säure.

Laurent macht sich auch eine geometrische Vorstellung der organischen Verbindungen. Darnach sind die Kerne Säulen, in deren Ecken die Kohlenstoffatome stehen, während die Kanten

durch die Wasserstoffatome gebildet sind. Solche Kanten können weggenommen und durch andere ersetzt werden, ohne dass die Figur bedeutende Veränderungen erleidet. Wollte man jedoch die Stelle frei lassen, so würde der innere Zusammenhang aufhören und das Ganze zerfallen. Man kann an die Säule noch Atome in Form von Pyramiden anbauen, und auf diese Weise die ganze Figur umhüllen, wodurch natürlich ihre Gestalt verändert wird. Diese Pyramiden kann man wieder entfernen, und die erste Säule kommt wieder zum Vorschein.

Wir sind in unserer nüchternen Wissenschaft nicht an solche bilderreiche Ansichten gewöhnt, und es mag daher scheinen, als ob hinter denselben nichts für die Chemie Werthvolles versteckt sei. Um dies zu widerlegen, will ich die Laurent'schen Hypothesen in unsere gewöhnliche Sprache übersetzen; Sie werden dann seine Ideen besser begreifen.

Die Kerntheorie ist offenbar aus der Radicaltheorie hervorgegangen, doch erst durch eine wesentliche Umgestaltung derselben. Das Radical Laurent's ist nicht eine unveränderliche Gruppe von Atomen, sondern es ist eine Verbindung, die durch Substitution nach Aequivalenten verändert werden kann, wobei sie aber ihre charakteristischen Eigenschaften nicht einbüsst. So ist es denn Laurent möglich, alle seine Radicale von Kohlenwasserstoffen abzuleiten, was natürlich den älteren Ideen vollständig widerspricht. Diese Radicale können sich mit anderen Atomen vereinigen und in den so entstehenden Körpern sind die Kerne als solche vorhanden; sie präexistiren darin, und in diesem Punkte stimmt also Laurent mit seinen Vorgängern überein. Durch diese beiden Hypothesen kann er sich alle Thatsachen erklären, nicht nur die, welche Dumas' Regel folgen, sondern auch diejenigen, welche damit im Widerspruche stehen, und solcher hatte er sehr viele gefunden. Gleichzeitig giebt ihm seine Anschauung die Gründe, warum beide Arten von Reactionen möglich sind. Durch die Annahme von der Veränderlichkeit der Radicale umfasste begreiflicher Weise eine Gruppe weit mehr Verbindungen, als dies bei der älteren Radicaltheorie möglich war; Laurent konnte also, wie man

heute sagen würde, weit mehr „genetische Beziehungen“ entdecken, und das war ein unbestreitbarer Vortheil. Da er die Anzahl von Kohlenstoffatomen in dem Kern constant annahm, zerfielen die Körper in Reihen nach ihrem Kohlenstoffgehalte, was die Grundlage zu einer vorzüglichen Systematik abgab. Zwischen den so entstehenden Reihen war für ihn kein verknüpfendes Band vorhanden und dadurch unterscheidet sich Laurent's Eintheilung von den heutigen Classificationen, welche auch diese Beziehungen so viel als möglich hervortreten lassen. Solches war damals freilich noch nicht ausführbar.

Nach diesen Auseinandersetzungen darf ich behaupten, dass in Laurent's Kerntheorie vieles Neue und Gute ausgesprochen ist. Ihre Bedeutung liegt hauptsächlich darin, dass sie einer allgemeinen Anwendung fähig war und als Basis eines ausführlichen Lehrbuches vortrefflich benutzt werden konnte, wie dies Gmelin bewiesen hat. In dieser Hinsicht zeichnet sie sich sehr vortheilhaft vor der Radicaltheorie aus, welche durch die zu bestimmte Form, welche man dem Radical gegeben hatte, immer nur nach gewissen Richtungen hin von Nutzen sein konnte, während sie andere Beziehungen übersah.

Ich glaube, dass es vortheilhaft sein wird, Ihnen an einigen Beispielen zu zeigen, in welcher Art Laurent seine Theorien benutzte, und welches seine Formeln für verschiedene Verbindungen waren. Ich will dabei Ihnen bekannte Körpergruppen wählen.

Kern Etheren, C_4H_8 $(C = 12)$[44].

Chlorwasserstoffsaures Etheren . . .	$C_4H_8 + H_2Cl_2$
Chloretheras	$C_4H_6Cl_2$
Chlorwasserstoffsaures Chloretheras .	$C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$
Chloretheres	$C_4H_4Cl_4$
Chlorwasserstoffsaures Chloretheres .	$C_4H_4Cl_4 + H_2Cl_2$
Chloretheris	$C_4H_2Cl_6$
Chlorwasserstoffsaures Chloretheris .	$C_4H_2Cl_6 + H_2Cl_2$[45])

44) Ann. der Chemie und Pharm. XXII, 303. — 45) Das Princip der angewandten Nomenclatur rührt von Dumas her (Annalen der Chemie und Pharm. XIV, 50), Laurent hat dasselbe fast immer benutzt.

Chloretheros	$C_4 Cl_8$
Etheroschlorid	$C_4 Cl_8 + Cl_4$
Chloral	$C_4 Cl_6 O + H_2 O$
Bromal	$C_4 Br_6 O + H_2 O$
Chloressigsäure (damals unbekannt)	$C_4 H_2 Cl_4 O + O_2$

Kern Methylen, $C_2 H_4$.

Chloroform	$C_2 Cl_4 + H_2 Cl_2$
Bromoform	$C_2 Br_4 + H_2 Br_2$
Cyan	$C_2 Az_2$
Blausäure	$C_2 Az_2 + H_2$
Cyansäure	$C_2 Az_2 + O$ [46].

Kern $C_{14} H_{14}$.

Bittermandelöl	$C_{14} H_{10} O_2 + H_2$
Benzoësäure	$C_{14} H_{10} O_2 + O$
Hydrobenzamid	$C_{14} H_{10} Az^4/_3 + H_2$ [47].

Absichtlich habe ich gerade diese Beispiele gewählt. Dieselben führen uns auf einen Punkt von Laurent's Ansichten, den wir bisher nur flüchtig berührt hatten. Da er nämlich Substitutionen des Wasserstoffs durch Stickstoff annahm, so können wir die Frage aufwerfen, welches das Aequivalent des Stickstoffs war. Durch die Ableitung des Cyans aus dem Methylen erkennen wir, dass Laurent 1 Atom = 14 Theile Stickstoff äquivalent mit 2 Atomen oder Gewichtstheilen Wasserstoff setzte. Diese Hypothese passte nicht auf das Hydrobenzamid, welches Laurent durch Behandlung des Bittermandelöls mit Ammoniak erhalten hatte. Sollte der neue Körper auf denselben Kern bezogen werden, von dem er den Benzoësäurealdehyd ableitete, so mussten $^2/_3$ Atome, d. h. 9,33 Theile Stickstoff mit 2 Theilen Wasserstoff gleichwerthig sein. Laurent wusste aus diesem Dilemma nicht herauszukommen. Bineau entschied die Frage [48]. In einer ausführlichen Abhandlung vom Jahre 1838 sucht er der Aufgabe, das Aequi-

---

[46]) In Frankreich schrieb man damals, wie auch jetzt noch vielfach, das Zeichen für das Stickstoffatom Az, von Azote. Ich habe dasselbe hier aus einem weiter unten ersichtlichen Grunde gebraucht. — [47]) Annales de Chimie et de Phys. (2) LXII, 23. — [48]) Ibid. (2) LXVII, 225.

valent des Stickstoffs zu bestimmen, eine Lösung zu geben. Nachdem er erörtert hat, dass die gewöhnliche Methode, diese Zahl festzustellen, eine grosse Willkürlichkeit enthalte, indem man meist die Menge eines Körpers, welche in seiner niedrigsten Oxydationsstufe mit 100 Theilen Sauerstoff verbunden sei, mit dieser Quantität Sauerstoff äquivalent voraussetze, während man doch mit demselben Rechte von irgend einer anderen Oxydationsstufe ausgehen könne, kommt er auf andere Anhaltspunkte in dieser Beziehung. Diese findet er namentlich in den Wasserstoffverbindungen. Er vergleicht das Ammoniak dem Wasser und frägt, wie viel Sauerstoffatome nöthig sind, um den mit 1 Stickstoffatom verbundenen Wasserstoff vollständig zu oxydiren. Bekanntlich bedarf man hierzu $1\frac{1}{2}$ Atome, und so findet Bineau 14 Thle. Stickstoff mit 24 Thln. Sauerstoff und 3 Thln. Wasserstoff gleichwerthig, d. h. das Aequivalent des ersteren, 16 Thln. Sauerstoff gegenüber, $9{,}33 = Az_{2/3}$; er führt dafür das Zeichen N ein, indem er darauf aufmerksam macht, dass das Hydrobenzamid sich jetzt Dumas' Regel füge. Es ist sehr begreiflich, dass Laurent der Bineau'schen Bestimmung beitrat.

Die Kerntheorie erntete fast von keiner Seite Beifall. Dumas benutzte Vieles bei der Aufstellung der Typentheorie, und obgleich er Laurent dabei citirte, so wurden doch Ansichten, welche unstreitig zuerst von diesem ausgesprochen waren, Dumas zugeschrieben. Freilich fanden sie auch, durch die grössere Autorität und Stellung, welche dieser besass, eher Anklang.

Liebig aber sprach sich sehr energisch gegen Laurent aus[49]), und er hatte mit seinen Beschuldigungen nicht ganz Unrecht. Bei der Anwendung seiner Theorie hatte sich Laurent viele Willkürlichkeiten zu Schulden kommen lassen, die Liebig vortrefflich hervorzuheben wusste. Ferner greift er die von Laurent entdeckten Thatsachen an, die demselben zur Stütze seiner Ansichten dienten, und auch diese vermögen nicht immer der scharfen Kritik Liebig's zu widerstehen.

---

49) Ann. der Chemie und Pharm. XXV, 1.

Viel heftiger noch waren Berzelius' Ausfälle[50]), die er irrthümlich gegen Dumas richtete. Für den Schöpfer der elektrochemischen Theorie war die Ansicht, dass sich das negative Chlor an die Stelle des positiven Wasserstoffs setzen könne, ohne die Natur des Products zu verändern, durchaus unannehmbar. Er macht alle erdenklichen Anstrengungen, die immer wachsende Zahl der Substitutionsproducte mit seinen Theorien in Einklang zu bringen, ich verschiebe jedoch die ausführliche Darlegung seiner Ansichten auf eine spätere Vorlesung und will heute mit einer Bemerkung Gerhardt's schliessen[51]), die uns den klaren und verständigen Blick dieses damals noch ganz jungen Mannes erkennen lässt.

Laurent's Formel für das Oel der Holländer war $C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$. Dasselbe sollte durch Behandlung mit Chlor in Chlorkohlenstoff, C_4Cl_{12}, übergehen[52]). Nach Gerhardt ist Laurent's Formel deshalb schon unrichtig, da sie eine Zersetzung der Salzsäure durch Chlor unter Salzsäurebildung voraussetzt.

---

[50]) Vergl. Comptes rendus VI, 629, 1838 und Berzelius' Jahresbericht 1839, XIX, 361. — [51]) Journal für praktische Chemie XV, 17. — [52]) Phil. Trans. 1821, 47.

Neunte Vorlesung.

Graham's Untersuchung der Phosphorsäure. — Liebig's Theorie der mehrbasischen Säuren, seine Ansichten über Säuren im Allgemeinen. — Aufnahme der Davy-Dulong'schen Hypothese. — Entdeckung der Trichloressigsäure. — Typentheorie. — Angriff auf die elektrochemische Theorie. — Berzelius' Erwiederungen. — Paarlinge.

Anschliessend an das, was ich in der letzten Vorlesung über die Substitutionserscheinungen und speciell über deren Auffassung durch Dumas[1]) und Laurent[2]) ausgeführt habe, sei es mir gestattet, heute mit einer allgemeinen Bemerkung zu beginnen.

Ich möchte Sie nämlich darauf hinweisen, wie in Folge der Substitutionserscheinungen der Begriff Aequivalent eine bestimmtere Form erhielt. So wie man nämlich mit Dumas annahm, dass die sich ersetzenden Mengen gleichwerthig sind, was nach Laurent's Ansichten, welche eine directe Vergleichung zwischen Anfangs- und Endproduct ermöglichten, eine gewisse Berechtigung hatte, so war nur noch eine Reihe von Versuchen nöthig, um die Aequivalente der sich vertretenden Körper zu bestimmen. In dieser Richtung arbeitet denn auch ein Theil der Chemiker; man hat deshalb bei den

---

[1]) Dumas', Handbuch der angew. Chemie, übersetzt von Engelhardt, V, 97. — [2]) Ann. der Chemie und Pharm. XII, 187.

11*

in jener Zeit publicirten Schriften sehr darauf zu achten, welcher Schule der Autor angehört, denn gerade jetzt fängt die Gmelin'sche Schule an, welche auch in Aequivalentformeln schrieb oder vielmehr schreiben wollte, einen grossen Einfluss zu gewinnen. Während die Anhänger der Substitutionstheorie, die sich der Aequivalente bedienten, trotz mancher Fehler und Irrthümer, doch immer das Bestreben hatten, die Begriffe von einander zu trennen, und jeden in seiner Weise consequent zu verfolgen, könnte man fast das Gegentheil von ihren Widersachern behaupten. Man wusste, dass 1 Aequivalent Thonerde, Al_2O_3, dreimal so viel Schwefelsäure zur Sättigung braucht als 1 Aequivalent Kali, KO, man wusste, dass 1 Aequivalent Phosphorsäure, P_2O_5 drei (eigentlich zwei) Mal mehr Basis zur Bildung eines Neutralsalzes bedarf, als 1 Aequivalent Salzsäure, und doch liess man sich nicht beirren, für diese Quantitäten den Ausdruck „Aequivalente" zu gebrauchen.

Gerade weil unsere heutige Chemie wesentlich auf dem Unterschied der Begriffe Atom und Aequivalent basirt ist, muss auch Alles, was zu einer solchen Trennung führen konnte, doppelt betont werden und ich wollte Sie darauf hinweisen, dass in den dreissiger Jahren durch die Substitutionserscheinungen ein neues Mittel zur Aequivalentbestimmung gegeben war, worin also in Beziehung auf die uns jetzt speciell interessirende Frage ein Fortschritt lag. Allein auch von ganz anderer Seite ward gezeigt, dass die Atome zusammengesetzter Körper nicht äquivalent sein müssen; entscheidende Gründe wurden geltend gemacht, um die Unterschiede hervorzuheben, welche in dieser Hinsicht eine der bestuntersuchten Classen von Verbindungen, die Säuren, besitzen. Die hierher gehörigen Versuche fallen der Zeit nach früher als die Aufstellung der Typentheorie durch Dumas, die nächste Entwicklungsstufe der Substitutionserscheinungen, und ich glaube schon deshalb sie vorher behandeln zu sollen. Wenn auch beide Gebiete damals weit getrennt schienen, so ist doch eine Beeinflussung nicht nur denkbar, sie lässt sich sogar nachweisen, und es darf deshalb die chronologische Ordnung nicht ganz aus dem Auge verloren werden.

Selten waren zu einem grossen Erfolge so wenige Arbeiten nöthig, wie zur Aufstellung der Theorie mehrbasischer Säuren. Gleich elegant und bestimmt sind Versuch und Idee, welche der experimentellen Wissenschaft dieses weite Feld der Forschung öffneten, und der Theorie so neue und sichere Anhaltspunkte boten. Nur Wenige haben Theil genommen an diesem für die Chemie wichtigen Momente, doch sind es wackere Streiter gewesen, welche uns dies Land eroberten, und einmal betreten, war uns der Boden sicher, trotz des Widerspruches einer Autorität, deren Worte, sonst mit ängstlicher Gewissenhaftigkeit befolgt, hier im Winde verhallten.

Der erste Anstoss zu einer Veränderung der Ansichten über Säuren geschah durch Graham. Seine Untersuchung der Phosphorsäure, die Art, wie er die Resultate darstellt, frei von vorgefassten Meinungen und Hypothesen, klar und bestimmt in der Ausdrucksweise, beweisen uns, dass wir mit einem scharfen, hellsehenden Kopfe zu thun haben. Berücksichtigt man die Ideen, welche unmittelbar durch die Untersuchung angeregt werden mussten, überblickt man die geistigen Fortschritte, welche freilich nicht ausschliesslich, aber doch zum grossen Theil durch Graham's Arbeit gemacht wurden, so wird man zugeben, dass selten durch eine einzige Abhandlung so Grosses geleistet wurde.

Durch Clark's Untersuchung der Phosphorsäure [3]) war man zu der Ansicht gelangt, dass sie in zwei isomeren Zuständen existire, welche namentlich in den Salzen grosse Verschiedenheiten zeigen sollten [4]). Das gewöhnliche phosphorsaure Natron fällte neutrale Silbersalze gelb und die Lösung reagirte sauer, das pyrophosphorsaure Salz dagegen fällte weisses pyrophosphorsaures Silber und die Neutralität blieb erhalten. Man wusste freilich, dass das eine Natronsalz mit mehr Wasser krystallisirt als das andere, hielt dies aber für Krystallwasser und legte darauf kein Gewicht, so dass man beide Säuren als

---

[3]) Schweigger, Journ. Chem. Phys. LVII, 421. — [4]) Siehe auch Stromeyer, Schweigger's Jahrb. der Chemie und Physik 1830, I, 125.

isomere Modificationen betrachtete[5]). Graham hat diesen Irrthum beseitigt, es gelang ihm, Klarheit in dieses damals dunkle Gebiet zu bringen dadurch, dass er das Wasser, welches in den Säurehydraten enthalten war, nicht als zur Constitution unwesentlich, vernachlässigte, sondern nachwies, dass dasselbe die Rolle der Basis übernehme[6]). Der berühmte englische Forscher zeigte im Jahre 1833, wie die gewöhnliche Phosphorsäure und alle ihre Salze sich betrachten lassen als Verbindungen von 1 Atom Phosphorsäure, P_2O_5, mit 3 Atomen Basis, welche vollständig oder theilweise durch Wasser ersetzt sein können. So besteht nach ihm das gewöhnliche (neutral reagirende) phosphorsaure Natron aus 1 Atom Phosphorsäure, verbunden mit 2 Atomen Natron und 1 Atom Wasser; beim Zusammenbringen mit salpetersaurem Silber wird das Silbersalz mit 3 Atomen Silber niedergeschlagen, während gleichzeitig salpetersaures Natron und Salpetersäure in Lösung bleiben, wodurch das schon von Berthollet (in ähnlichen Fällen) beobachtete Sauerwerden beim Vermischen zweier Neutralsalze[7]), diese Ausnahme vom Richter'schen Gesetze, erklärt wurde. Es werden dabei 2 Atome Natron und 1 Atom Wasser gegen 3 Atome Silberoxyd ausgetauscht.

Ein weiteres sehr wichtiges Resultat der Graham'schen Untersuchung liegt in der Analyse der Pyrophosphorsäure und ihrer Verbindungen. Graham zeigt, dass beim Erhitzen des oben erwähnten Natronsalzes über 350^0 das darin enthaltene Wasser entweicht und auf diese Weise das bereits bekannte pyrophosphorsaure Natron entsteht, welches aber nicht, wie man glaubte, mit dem ursprünglichen Salz isomer ist, sondern sich eben durch den Mindergehalt von 1 Atom Wasser unterscheidet, was für die Natur der Säure von wesentlicher Bedeutung ist. Auch der weisse Niederschlag, welcher mit Silbersalzen erzeugt wird, enthält nur 2 Atome Silberoxyd,

---

[5]) Vergl. Berzelius, Lehrb. der Chemie, 3. Aufl. II, 60. — [6]) Phil. Trans. 1833, p. 253. Ann. der Chem. und Pharm. XII, 1. — [7]) Berthollet, stat. chim. I, 117.

wie es denn eine ganz allgemeine Eigenschaft der Pyrophosphorsäure ist, nur 2 Atome Basis (oder Wasser) zu sättigen, wodurch sie sich sehr scharf von der gewöhnlichen Phosphorsäure unterscheidet. In der letzteren verhält sich der Sauerstoffgehalt der Basis zu dem der Säure wie 3 zu 5, in der anderen wie 2 zu 5.

Ferner findet Graham, dass beim Erhitzen des sauren phosphorsauren Natrons, welches nach ihm aus 1 Atom Phosphorsäure, 1 Atom Natron und 2 Atomen (Basis) Wasser besteht, beide Wasseratome entweichen und ein bisher unbekanntes Salz, das metaphosphorsaure Natron, gebildet wird. Die darin enthaltene Säure ist dadurch charakterisirt, dass sie durch 1 Atom Basis gesättigt wird, während sie im freien Zustande 1 Atom Wasser enthält. Die Silberverbindung war wieder verschieden von den beiden übrigen; hier war das Verhältniss der Sauerstoffmengen von Basis und Säure wie 1 zu 5.

Schliesslich wird in der Untersuchung nachgewiesen, dass die Meta- und Pyrophosphorsäure ebenso wie die meisten ihrer Salze, wenn sie mit Wasser gekocht oder noch besser mit kohlensaurem Natron geschmolzen werden, in gewöhnliche Phosphorsäure resp. ein Salz derselben übergehen.

Aus Graham's Arbeit liessen sich zwei wichtige theoretische Schlüsse unmittelbar folgern.

1) In den Säuren ist eine gewisse Anzahl Wasseratome enthalten, durch deren Vertretung die Salze entstehen.

2) Die Atome der Säuren sind den Atomen der Basen nicht immer äquivalent; bei einigen ist sogar das Verhältniss ein wechselndes. So hatte Graham aus demselben Phosphorsäureanhydrid drei Hydrate darstellen gelehrt, die ganz verschiedene Basismengen aufnehmen konnten.

Liebig sprach im Jahre 1838 mit grosser Klarheit und Bestimmtheit diese Folgerungen aus[8]). Ein Mann von seiner Genialität konnte sich aber nicht damit begnügen, Gedanken zu veröffentlichen, die nur Consequenzen von Versuchen Anderer

---

[8]) Ann. der Chemie und Pharm. XXVI, 113; vergl. Comptes rendus V, 863.

waren. Wir verdanken Liebig eine vortreffliche Untersuchung über eine Reihe organischer Säuren, aus welcher hervorging, dass die Phosphorsäure, was ihr Verhalten den Basen gegenüber betrifft, nicht allein steht, dass auch andere Säuren die Eigenschaft besitzen, durch ein Atom mehrere Atome Basis zu sättigen. So konnte er denn, auf breiter Grundlage fussend, die Idee der mehrbasischen Säuren einführen.

Liebig's experimentelle Untersuchung erstreckt sich auf die Knallsäure, Cyanursäure, Mekonsäure, Komensäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure etc. Bei allen diesen Verbindungen findet er in den Salzen Verhältnisse, welche denen der Phosphorsäure ähnlich sind. Namentlich aber sucht er die drei Cyansäuren, d. h. Cyansäure, Knallsäure[9]) und Cyanursäure, den drei Phosphorsäuren an die Seite zu stellen. Hier wie dort ist nach ihm eine Atomgruppe vorhanden, welche die Fähigkeit hat, bald 1, bald 2, bald 3 Atome Basis zu sättigen. Während sich aber bei der einen das Atomgewicht nicht verändert, nimmt dieses bei der anderen im Verhältniss der Sättigungscapacitäten zu, so dass die entstehenden Salze mit einander polymer sind. Im letzteren Falle bleibt also der Quotient aus der Sauerstoffmenge von Basis in Säure unverändert, während solches nach Graham bei den Varietäten der Phosphorsäure nicht der Fall ist.

Liebig schreibt:

$3\,MO\,.\,P_2O_5$	Phosphorsaures Salz	$3\,MO\,Cy_6O_3$	Cyanursaures Salz
$2\,MO\,.\,P_2O_5$	Pyrophosphors. Salz	$2\,MO\,Cy_4O_2$	Knallsaures Salz
$MO\,.\,P_2O_5$	Metaphosphors. Salz	$MO\,Cy_2O$	Cyansaures Salz

Ungleich wichtiger sind die Erörterungen Liebig's, welche ihn dazu führen, eine Trennung zwischen Säuren, die sich der Phosphorsäure analog verhalten, und den übrigen vorzuschlagen. Sein Gedankengang ist hier ungefähr folgender: Nicht bei allen Säuren, welche mit der Phosphorsäure die charakteristische Eigenschaft theilen, durch 1 Atom mehrere Atome Basis zu

---

9) Liebig giebt der Knallsäure die Formel $2\,H_2O\,.\,Cy_4O_2$ ($H = 1$, $C = 12$, $O = 16$).

neutralisiren, sind die Verhältnisse so complicirt wie bei der letzteren, und es ist daher nicht bei allen so leicht nachzuweisen, dass sie in diese Kategorie gehören. Bei der Phosphorsäure mag man das Atomgewicht wählen, wie man will, niemals wird man erreichen können, dass in den drei verschiedenen Modificationen 1 Atom Säure 1 Atom Basis sättigt[10]). Welches sind nun die Merkmale, die uns erkennen lassen, dass wir es mit einem Körper dieser Gruppe zu thun haben?

Zur Entscheidung dieser überaus wichtigen Frage benutzt Liebig das Experiment. Er vergleicht das Verhalten der Phosphorsäure mit der Schwefelsäure, einer Verbindung, bei der er keinen Grund hat, sie in dieselbe Classe zu zählen, indem er sagt[11]):

„Bringen wir zu dem sauren schwefelsauren Kali eine andere Base, welche mit dem Kali nicht isomer ist, und die mit der Schwefelsäure ein Salz ohne Halhydratwasser[12]) bildet, Natron z. B., so theilt sich das saure Salz in zwei neutrale, in Glaubersalz und schwefelsaures Kali, welche von einander getrennt krystallisiren.

„Wird zu dem sauren phosphorsauren Natron hingegen eine gewisse Menge Kali gebracht, so entsteht phosphorsaures Natronkali, vollkommen analog in seiner Zusammensetzung dem sauren Salz. Es enthält 3 Atome Basis, 2 davon sind Natron und Kali, 1 Atom von den zwei vorher darin enthaltenen Atomen Wasser ist ersetzt durch Kali, das zweite Atom bleibt in der Zusammensetzung des neuen Salzes.

„Dieses Verhalten trennt die Phosphorsäure und Arsensäure von der grösseren Zahl aller anderen Säuren; in ihrer Eigenschaft, sich mit mehreren Atomen Basis zu verbinden, liegt an und für sich die Fähigkeit, Salze derselben Classe mit verschiedenen Basen zu bilden, verschieden von denen, die man Doppelsalze nennt. Ich betrachte diesen Charakter als

---

[10]) Unter Säure ist hier wie in den vorhergehenden Entwicklungen das Anhydrid zu verstehen. — [11]) Liebig, l. c. S. 144. — [12]) Halhydratwasser nennt Liebig dasjenige Wasser der Salze, welches durch Aequivalente neutraler Salze abgeschieden und vertreten werden kann.

entscheidend für die Constitution dieser und aller Säuren, welche ähnliche Verbindungen wie die Phosphorsäure bilden."

So war also ein Kriterium zur Trennung der Phosphorsäure und ihrer Analoga von den übrigen Säuren gefunden, und Liebig benutzt dasselbe, um festzustellen, dass alle von ihm untersuchten Körper in diese Classe gehören. Sehr interessant und wichtig sind die Gründe, welche ihn bestimmen, auch die Weinsäure dieser Gruppe einzureihen. Man schrieb damals diese Verbindung $C_4 H_4 O_5$, so dass ihr Atomgewicht nur 1 Atom Basis sättigte. Die Existenz des Seignette-Salzes und des Ammoniakweinsteins, welche man aus der sauren Kaliverbinduug durch Neutralisation mit den betreffenden Basen erhalten kann, beweisen Liebig, dass auch die Weinsäure die Fähigkeit hat, zwei Atome Basis zu sättigen, was ihn dazu führt, ihr Atomgewicht zu verdoppeln, d. h. sie $C_8 H_8 O_{10}$ zu schreiben. Der geistvolle Autor dieser berühmten Abhandlung hat also sehr wohl verstanden, dass die angestellten Betrachtungen ein neues Hülfsmittel zur Bestimmung des Atomgewichtes geben.

Die Trennung der Säuren in verschiedene Gruppen begründet Liebig durch folgende Worte[13]):

„Man könnte die Säuren eintheilen in ein-, zwei und dreibasische. Unter zweibasischen Säuren würde man solche verstehen, deren Atom sich mit zwei Atomen Basis vereinigt in der Art, dass diese beiden Atome Basis zwei Atome Wasser der Säure ersetzen. Der Begriff des basischen Salzes bleibt hiermit unverändert. Verbindet sich 1 Atom einer Säure mit 2 oder mehr Atomen Basis und wird nur 1 Atom Wasser abgeschieden, mithin weniger als die Anzahl der Aequivalente fixer Basis betragen, so ist ein eigentlich basisches Salz entstanden[14])."

So war denn dieser grosse Schritt geschehen; durch Graham's Arbeit vorbereitet, durch Liebig's Untersuchungen

---

[13]) Liebig, l. c. 169. — [14]) Auch in der Eigenschaft, Pyrosäuren zu bilden, findet Liebig einen Grund, die Säuren zu den mehrbasischen zu zählen (l. c. S. 169).

ausgeführt und begründet. Wenn wir ganz gerecht sein wollen, und wir legen darauf Werth, so dürfen wir nicht verschweigen, dass Liebig die erste Abhandlung über diesen Gegenstand mit Dumas gemeinschaftlich 1837 publicirte[15]; es war die einzige Frucht jener in Aussicht genommenen Association der beiden Gelehrten.

In derselben Abhandlung, in welcher Liebig die Theorie der mehrbasischen Säuren ausführlich entwickelt, wonach die Säuren in mehrere Classen zerfallen, sucht er durch eine „Hypothese" die bisher bestandene Trennung in Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren aufzuheben. Diese „Hypothese" ist ein Zurückgreifen auf Davy-Dulong'sche Ideen[16].

Ein ähnlicher Versuch, freilich weit weniger durchgeführt, war vorher von Clark gemacht worden. Derselbe soll nach Griffin[17] schon in seinen Vorlesungen 1826 derartige Ansichten ausgesprochen haben. Wie er 1836 an Mitscherlich geschrieben[18], findet er in dem Isomorphismus von schwefelsaurem Natron und übermangansaurem Baryt einen Grund für diese Auffassung. Man gab damals diesen Verbindungen die Formeln:

$$NaO\,SO_3 \text{ und } BaO\,Mn_2O_7,$$

wonach sie eine ungleiche Anzahl von Atomen enthielten. Clark schlägt vor, das Atomgewicht des Natriums zu verdoppeln (dasselbe also viermal so gross anzunehmen wie heute geschieht, und ihm die Zahl beizulegen, welche Berzelius 1819 angenommen hatte[19]). Da er ferner die Säuren als Wasserstoffverbindungen betrachtet, aus denen die Salze durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Metalle entstehen, so ist für ihn Schwefelsäure H_2SO_4, Uebermangansäure $HMnO_4$; also das schwefelsaure Natron NaS_2O_8, der übermangansaure Baryt $BaMn_2O_8$, wo-

---

[15]) Comptes rendus V, 863. Einem Briefe zufolge, den Liebig 1838 an die französische Akademie richtet (Comptes rendus VI, 823; Ann. der Chemie u. Pharm. XLIV, 57) scheint es, als ob Dumas' Verdienst bei dieser Untersuchung sehr unbedeutend gewesen sei. — [16]) Vergl. S. 90. — [17]) Griffin, The Radical Theorie in Chemistry, London 1858. — [18]) Ann. der Chemie und Pharm. XXVII, 160. — [19]) Vergl. S. 102.

durch die Gleichheit der Atomzahl in beiden Verbindungen erreicht wird.

Ganz andere Gründe, an Gehalt und Zahl weit überlegen, führen Liebig dahin, die Davy-Dulong'sche Hypothese wieder aufzugreifen. Graham hatte nachgewiesen, dass die Pyro- und Metaphosphorsäure in wässeriger Lösung bestehen können, ohne sofort in gewöhnliche (dreibasische) Phosphorsäure überzugehen. Liebig frägt daher, ob sich diese drei Säuren wirklich durch je ein Atom Wasser von einander unterscheiden, ob es die Aufnahme oder Abgabe von Wasser sei, welches die Aenderungen in der Basicität der Phosphorsäure bewirke. Er glaubt nicht, dass man zwingende Gründe für die Annahme dieser Hypothese finden könne, und so wäre denn auch die entgegengesetzte Voraussetzung, nach der die Salze durch Vertretung des Wasserstoffs der Säure (Hydrate) durch Metalle entstehen, nicht unbedingt zu verwerfen. Diese Idee als richtig vorausgesetzt, würden die Säuren kein fertig gebildetes Wasser enthalten, würden sie nicht mehr betrachtet werden können, als aus Anhydrid und Wasser bestehend, ebenso wenig wie die Salze Verbindungen darstellten aus Säure (Anhydrid) und Basis.

Eine wesentliche Stütze der letzteren Hypothese, nach welcher in den Salzen Metalle als solche anzunehmen wären, findet Liebig in dem Verhalten des Brechweinsteins bei höherer Temperatur. Nach der Analyse kommt der bei 100° getrockneten Verbindung die Formel $C_8 H_8 K Sb_2 O_{14}$ zu. Man nahm darin ein Atom wasserfreie Weinsäure, ein Atom Kali und ein Atom Antimonoxyd an, so dass man schrieb $C_8 H_8 O_{10} + KO + Sb_2 O_3$ (vorausgesetzt, dass man die Formel der Weinsäure verdoppelte). Nach Liebig verliert dieselbe beim Erhitzen auf 300° noch zwei Atome Wasser, eine Eigenschaft, die sie mit keinem anderen Salze dieser Säure theilt. Die Annahme von Wasser in der bisher wasserfrei betrachteten Säure erscheint Liebig wegen der Consequenzen, welche sie nach sich zog, verwerflich, und so glaubt er, „dass nichts übrig bleibt, als die Wasserbildung einer Reduction des Antimonoxyds

zuzuschreiben. Dadurch würde die wirkliche Existenz einer Basis im metallischen Zustande mit einer Sauerstoffsäure verbunden, wenn auch nur für gewisse Verbindungen, nicht mehr als eine blosse Vermuthung zu betrachten sein [20])".

Bei einer anderen Gelegenheit, wo Liebig diese Verhältnisse bespricht, schreibt er die Formel der Weinsäure $C_8 H_4 O_{12} . H_8$ und des bis 300° erhitzten Brechweinsteins $C_8 H_4 O_{12} \begin{cases} K \\ Sb_2 \end{cases}$, wobei ich nicht versäumen will, darauf aufmerksam zu machen, dass hier die Vertretung von drei Atomen Wasserstoff durch ein Atom Antimon angenommen wird [21]).

Liebig giebt zu, dass es schwer begreifbar sei, wie durch die Schwefelsäure das Kali reducirt werde, was man annehmen muss, falls man das schwefelsaure Kali als Kaliumverbindung auffassen will, er zeigt aber einen Fall, wo eine solche Hypothese unerlässlich zur Erklärung der Thatsachen ist. Die Zersetzung des schwefelblausauren Silbers durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelsilber und freier Säure wäre allen Anschauungen über Verwandtschaft zuwider, wenn dem Salze die Zusammensetzung $Ag S + Cy_2 S$ entspräche, während nach der Formel $Ag . Cy_2 S_2$ die Reaction eine normale wird. Ferner giebt die im ersten Momente wenig befriedigende Hypothese von der Reduction der Oxyde durch Säuren doch Rechenschaft von dem Verhalten mancher Säuren, welche dem Silberoxyd gegenüber eine höhere Sättigungscapacität zeigen, als dem mit stärker basischen Eigenschaften begabten Natron gegenüber.

Schliesslich macht Liebig darauf aufmerksam, dass durch die Annahme der Dulong'schen Hypothese eine Vereinigung der Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren erzielt werde, wozu man durch ihre gleichartigen Reactionen fast gezwungen sei. So giebt Kalk immer dieselbe Wassermenge ab, ob er mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure neutralisirt wird. Die damals ange-

---

[20]) Liebig, Ann. der Chemie und Pharm. XXVI, 159. — [21]) Die betreffende Abhandlung ist von Dumas und Liebig, Comptes rendus V, 863.

nommene Erklärungsart, wonach das eine Mal das Wasser in der Säure fertig gebildet gewesen, das andere Mal erst erzeugt wird, trägt nach Liebig der vorhandenen Analogie keine Rechnung. Er sucht die Schranke niederzureissen, und seine Worte sind bedeutungsvoll genug, hier einen Platz zu verdienen [22]).

„Um eine und dieselbe Erscheinung zu erklären, bedienen wir uns zweierlei Formen; wir sind gezwungen, dem Wasser die mannigfaltigsten Eigenschaften zuzuschreiben; wir haben basisches Wasser, Halhydratwasser, Krystallwasser; wir sehen es Verbindungen eingehen, wo es aufhört, eine von diesen drei Formen anzunehmen, und dies Alles aus keinem anderen Grunde, als weil wir eine Schranke zwischen Haloidsalzen und Sauerstoffsalzen gezogen haben, eine Schranke, die wir in den Verbindungen selbst nicht bemerken, sie haben in allen ihren Beziehungen einerlei Eigenschaften.“

So kommt denn Liebig auf Davy's Ideen zurück, indem er seine Ansichten in folgender Weise darlegt [23]):

„Säuren sind gewisse Wasserstoffverbindungen, in denen der Wasserstoff vertreten werden kann durch Metalle.

„Neutrale Salze sind diejenigen Verbindungen derselben Classe, worin der Wasserstoff vertreten ist durch das Aequivalent eines Metalles. Diejenigen Körper, die wir gegenwärtig wasserfreie Säuren nennen, erhalten ihre Eigenschaft, mit Metalloxyden Salze zu bilden, meistens erst beim Hinzubringen von Wasser, oder es sind Verbindungen, welche in höheren Temperaturen die Oxyde zerlegen.

„Beim Zusammenbringen einer Säure mit einem Metalloxyd wird der Wasserstoff in den meisten Fällen abgeschieden in der Form von Wasser. Für die Constitution der neuen Verbindung ist es völlig gleichgültig, auf welche Weise man sich das Auftreten dieses Wassers denkt, in vielen Fällen wird es durch die Reduction des Oxyds gebildet, in anderen mag

---

[22]) Ann. der Chemie und Pharm. XXVI, 179. — [23]) Ann. der Chemie und Pharm. XXVI, 181.

es auf Kosten der Elemente der Säure entstehen, wir wissen es nicht.

„Wir wissen nur, dass ohne Wasser bei gewöhnlicher Temperatur kein Salz gebildet werden kann, und dass die Constitution der Salze analog ist den Wasserstoffverbindungen, welche wir Säuren nennen. Das Princip der Theorie von Davy, welches bei der Beurtheilung derselben vorzugsweise im Auge behalten werden muss, ist also, dass er die Sättigungscapacität einer Säure abhängig macht von ihrem Wasserstoffgehalte oder von einer Portion ihres Wasserstoffs, so dass, wenn man die übrigen Elemente der Säure zusammengenommen das Radical derselben nennen will, die Zusammensetzung des Radicals nicht den entferntesten Einfluss auf diese Fähigkeit besitzt.“

Im Wesentlichen sind diese Sätze noch heute als richtig erkannt; sie bilden zusammengenommen mit dem, was ich oben über die mehrbasischen Säuren angeführt habe, die Grundlage unserer Ansichten über Säuren. Freilich sind durch Gerhardt und Laurent die Merkmale, durch welche sich die mehrbasischen Säuren von den einbasischen unterscheiden, bedeutend vermehrt worden, so dass auch die Begriffe und Definitionen eine viel festere und entscheidendere Form angenommen haben. Noch später hat man Basicität und Atomicität einer Säure trennen lernen und hat Regeln aufgestellt, wodurch auch diese gezählt werden können. Diese Entwicklungen fallen jedoch in eine Zeit, welche von der jetzt betrachteten zu weit entfernt liegt, als dass wir dieselben hier unmittelbar anreihen dürften.

Dass Berzelius Liebig's Ansichten nicht theilen konnte, wird Ihnen begreiflich erscheinen. Sie anerkennen, hiess die Basis seiner Theorien, den Dualismus, verlassen. Freilich war die neue Anschauungsweise keine rein unitare; die Säuren sollten aus Radical und Wasserstoff, die Salze aus Radical und Metall bestehen, es war also noch eine Zweitheilung vorhanden, doch in einem Sinne, wie ihn Berzelius nicht zugeben konnte. Namentlich musste diesem die Art der Salzbildung, wie sie Liebig sich dachte, widerstrebend sein. Es waren nicht mehr

zwei Verbindungen erster Ordnung, ein elektropositiver und ein -negativer Bestandtheil, die sich vereinigten; die Salzbildung sollte in einer Vertretung des Wasserstoffs bestehen. Wie war dies mit der elektrochemischen Theorie, wonach Verbindungen nur durch Aneinanderlagerung von Atomen erzeugt werden sollten, zu vereinigen? Wir sehen denn auch Berzelius gegen die Theorie der Wasserstoffsäuren, wenn ich Dulong's Ideen durch dieses Wort bezeichnen darf, protestiren [24]); doch waren seine Gründe nicht hinreichend, um die grössere Zahl der Chemiker von der Annahme dieser Theorien zurückzuhalten, weshalb ich nicht näher darauf eingehen will und mich von Neuem den Thatsachen zuwende, welche eine unitare Betrachtungsweise herbeiführen sollten: ich meine den Erscheinungen der Substitution, der Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch elektronegative Elemente.

Neben Dumas und Laurent waren besonders Regnault und Malaguti mit derartigen Untersuchungen beschäftigt. Die von diesen erhaltenen Resultate, die Theorien Laurent's und auch Liebig's Ansichten über Säuren waren auf Dumas nicht ohne Einfluss geblieben. Eine äusserst interessante Entdeckung, welche er im Jahre 1839 macht, veranlasst ihn, seine jetzigen Ansichten über die Substitution darzulegen, die früher aufgestellten Sätze wenigstens theilweise zurückzunehmen und neue von weit grösserer Bedeutung an ihre Stelle zu setzen. Aus den empirischen Regeln der Substitution entsteht so die Typentheorie.

Dumas hatte durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte auf Essigsäure einen krystallisirten Körper erhalten, dessen Zusammensetzung durch $C_4Cl_6H_2O_4$ [25]) ausgedrückt und daher als Essigsäure, $C_4H_8O_4$, betrachtet werden konnte, in welcher 6 Atome oder Volume Wasserstoff durch 6 Atome Chlor vertreten waren [26]). Das Interessante und Wichtige der

---

[24]) Jahresbericht von Berzelius, Jahrgang 1838, XVIII, 264; Ann. der Chemie und Pharm. XXXI, 1. — [25]) In den französischen Abhandlungen behält Dumas das Atomgewicht C = 6 bei. — [26]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXII, 101.

Reaction lag in den Eigenschaften der erhaltenen Verbindung, welche Dumas Chloressigsäure nannte. Dieselbe war nämlich eine Säure von derselben Sättigungscapacität wie die Essigsäure, so dass Dumas behaupten konnte, dass durch den Eintritt von Chlor an die Stelle von Wasserstoff der Hauptcharakter der Verbindung nicht verändert werde oder, wie er sich ausdrückt, „dass es in der organischen Chemie gewisse Typen giebt, welche bestehen bleiben, selbst wenn man an die Stelle des Wasserstoffs, den sie enthalten, ein gleiches Volumen von Chlor, Brom oder Jod bringt.“

Sie sehen, wie Dumas durch die Entdeckung der Chloressigsäure auf denselben Standpunkt geführt wird, den Laurent schon früher eingenommen, Dumas aber anfangs, als über die Grenzen des Thatsächlichen hinausgehend, von sich gewiesen hatte [27]). Uebrigens thut man Dumas Unrecht, wenn man seine Typentheorie nur als Anwendung oder vielleicht Ausdehnung Laurent'scher Ideen hinstellt. Laurent war ein genialer speculativer Kopf, der sich aber nicht scheute, Hypothesen auszusprechen, für die ein wissenschaftlicher Beweis noch nicht vollständig zu führen war, und dieses, meine ich, sei auch auf seine Ansichten über Substitution anzuwenden. Dass dies wenigstens der Eindruck war, welchen Zeitgenossen empfunden haben, geht aus Liebig's Kritik der Laurent'schen Theorien hervor [28]). Es fehlten noch die Thatsachen, welche in bestimmter und entscheidender Weise die Analogie zwischen Anfangs- und Endproduct nachwiesen; durch Ideen allein kann unsere Wissenschaft nicht fortschreiten, nur da, wo der Gedanke, durch den Versuch hervorgerufen, gewissermaassen durch ihn bedingt wird, ist eine Weiterentwicklung vorhanden. Nicht nur Dumas' Stellung und Name verschafften jetzt Theorien Anklang, die man ein Jahr vorher kaum berücksichtigt hatte, einen solchen Autoritätsglauben besassen

---

[27]) Comptes rendus VI, 689. Damals nennt Dumas Laurent's Theorie eine Ausdehnung seiner Ideen, die ihn nichts angehe. — [28]) Ann. der Chemie und Pharm. XXV, 1.

die Chemiker jener Zeit nicht; zwischen der Kern- und der Typentheorie lag die Entdeckung der Chloressigsäure, und wenn sich auch mit „Worten ein System bereiten lässt“, so legt man doch glücklicher Weise in der Chemie grösseren Werth auf einen entscheidenden Versuch als auf gewagte Speculationen.

Zwischen Essigsäure und Chloressigsäure war eine Analogie nicht zu verkennen, und namentlich nachdem Berzelius, der seine Gründe hatte, eine Aehnlichkeit beider nicht zuzugestehen, ihre Unterschiede hervorgehoben und mit einer gewissen Ironie nach den verwandtschaftlichen Beziehungen beider frug [29]), zeigt Dumas die Reactionen, welche sie unter dem Einflusse von Kali erleiden, und weist auf die Gleichartigkeit derselben hin [30]).

Man hat $C_4 H_2 Cl_6 O_4 = C_2 O_4 + C_2 H_2 Cl_6$

$C_4 H_2 H_6 O_4 = C_2 O_4 + C_2 H_2 H_6$ [31]).

Neben kohlensaurem Kali entsteht also in dem einen Falle Sumpfgas, im anderen Chloroform, zwei Körper, die unter einander wieder dieselbe Zusammensetzungsdifferenz zeigen, wie die beiden Essigsäuren, und von denen der letztere, wie Dumas noch besonders nachweist [32]), aus dem anderen durch Einwirkung von Chlor entstehen kann.

Durch die Entdeckung der Trichloressigsäure war die Grundlage gegeben, auf welche Dumas seine Typentheorie stellt [33]). Nach ihm gehören nämlich alle Körper, welche dieselbe Zahl von Aequivalenten in derselben Weise verbunden enthalten und ähnliche Haupteigenschaften besitzen, in denselben chemischen Typus. Dieses sind meistens Verbindungen, die aus einander durch sehr einfache Reactionen ent-

---

29) Berzelius, Jahresbericht XIX, 367 etc. — 30) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIII, 179. — 31) Die letztere Reaction soll schon früher von Persoz (Introduction à l'Etude de la Chimie moléculaire) gefunden worden sein, wie dieses von Pelouze und Millon (Ann. der Chemie u. Pharm. XXXIII, 182) hervorgehoben wurde. — 32) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIII, 187 und 275. — 33) Ibid. XXXIII, 259; XXXV, 129 und 281; XLIV, 66.

stehen können, wie Essigsäure und Chloressigsäure; Chloroform, Bromoform und Jodoform; Aethylen und die daraus durch Substitution von Chlor entstehenden Producte.

Dumas glaubt in dem Begriffe des chemischen Typus eine Basis zu einer neuen Classification, welche sich den jüngst beobachteten Thatsachen anschliesst, gefunden zu haben, bedient sich aber gleichzeitig des molecularen Typus, welchen Regnault eingeführt hatte [34]), und den Dumas auch mechanischen Typus nennt. Dahin gehören z. B. folgende Verbindungen:

Sumpfgas	$C_2 H_2 H_6$
Methyläther	$C_2 O \ H_6$
Ameisensäure	$C_2 H_2 O_3$
Chloroform	$C_2 H_2 Cl_6$
Chlormethyl	$C_2 Cl_2 H_6$
Chlorkohlenstoff	$C_2 Cl_2 Cl_6$.

Diese Körper, die man sich durch Substitution aus einander entstehend denken kann, und welche sehr verschiedene Eigenschaften besitzen können, werden in eine natürliche Familie gerechnet. Der letzteren Idee liegt ein viel allgemeinerer Gesichtspunkt zu Grunde, als der ist, welcher Dumas zur Aufstellung der chemischen Typen bewogen hat; die Körper der letzteren Reihe bilden nur eine Unterabtheilung derer, welche demselben mechanischen Typus zugezählt werden müssen. Dies sieht auch Dumas sehr wohl ein, denn er sagt [35]): „Jedesmal wenn ein Körper sich verändert, ohne aus seinem molecularen Typus herauszutreten, verändert er sich nach dem Substitutionsgesetze. Jedesmal wenn ein Körper bei seiner Modification in einen anderen molecularen Typus übergeht, wird bei der Reaction das Substitutionsgesetz nicht mehr eingehalten.“ Und weiter: „Der Alkohol, die Essigsäure, die Chloressigsäure gehören zu derselben natürlichen Familie, die Essigsäure und die Chloressigsäure zu derselben Gattung.“ Deshalb kann man behaupten, dass, der Idee nach, mechanischer Typus und Kern auf dasselbe hinauskommen;

---

[34]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIV, 45. — [35]) Ibid. XXXIII, 279.

beide umfassen die Körper, welche durch äquivalente Substitution aus einander entstehen, oder doch aus einander entstehend gedacht werden können.

Wie Sie bemerkt haben, ist Dumas jetzt zur Einsicht gelangt, dass sein Substitutionsgesetz nicht auf alle Reactionen anwendbar ist, dass eben nicht immer für den abgegebenen Wasserstoff ein Aequivalent eines anderen Elementes aufgenommen wird. Er muss dies um so mehr zugeben, als er jetzt kein fertig gebildetes Wasser mehr in den organischen Verbindungen (wie z. B. im Alkohol) annimmt [36]), wodurch also seine zweite Regel ihre Gültigkeit verliert [37]). Er muss daher, und thut es auch ausdrücklich, anerkennen, dass „das Phänomen der Substitution kein allgemeines ist"; er findet sogar darin „eines seiner wesentlichsten Charaktere" [38]).

Wenn er in dieser Weise die Anwendbarkeit des Substitutionsgesetzes beschränkt, so wird seine Gültigkeit nach einer anderen Seite hin erhöht. Nicht nur der Wasserstoff einer organischen Substanz kann nach Dumas vertreten werden, sondern alle darin enthaltenen Elemente, Sauerstoff, Stickstoff, selbst mit dem Kohlenstoff kann man wahre Substitutionen vornehmen [39]), und es können diese nicht nur durch andere Elemente, sondern auch durch zusammengesetzte Gruppen, wie Cyan, Kohlenoxyd, schweflige Säure, Stickoxyd, salpetrige Säure, Amid etc., ersetzt werden. Die Annahme von der Vertretbarkeit des Kohlenstoffs, die damals als unsinnige Hypothese den lebhaftesten Widerspruch erfuhr und sogar in Deutschland lächerlich gemacht wurde [40]), war eine Folge von Walter's Versuchen [41]), welcher durch Behandlung der Camphersäure mit Schwefelsäureanhydrid unter Kohlenoxydentwicklung die Sulfocamphersäure erhalten hatte, welche Dumas als Camphersäure betrachtete, in der ein Atom Kohlenstoff durch die Gruppe SO_2 vertreten ist.

Fasst man den Begriff des molecularen Typus in seiner

---

[36]) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIII, 261. — [37]) Vergl. S. 153. — [38]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIII, 264. — [39]) Ibid. XXXIII, 269. — [40]) Ibid. XXXIII, 308. — [41]) Ibid. XXXVI, 59.

weitesten Form auf, so kann man behaupten, dass jene Idee Dumas' von der Ersetzung des Kohlenstoffs durch spätere Versuche vollständig gerechtfertigt wurde. Schon Wöhler hat auf eine Vertretung des Kohlenstoffs durch Silicium hingewiesen [42]) und Friedel und Crafts haben durch Reactionen, denen ganz analog, welche zur Umwandlung eines Kohlenwasserstoffs in den zugehörigen Alkohol benutzt werden, das Siliciumäthyl in den Silicononylalkohol übergeführt, welchen sie, wie auch der Name andeutet, als Nonylalkohol auffassen, in welchem 1 Atom Kohlenstoff durch 1 Atom Silicium vertreten ist [43]). In neuerer Zeit wurden Siliciumverbindungen aufgefunden, welche nicht nur gewissen Kohlenstoffverbindungen analog betrachtet werden können, sondern sich auch ähnlich wie diese verhalten, namentlich gilt dies von dem Triäthylsilicol [44]).

Ich will hier noch bemerken, dass die Ansicht Dumas' von der Vertretung des Kohlenstoffs im Widerspruch mit Laurent's Kerntheorie war und eine Classification der organischen Körper nach der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome erschwerte. Beider Ideen nähern sich einander, was den Begriff des Radicals, weniger was die Zusammensetzung desselben betrifft. Auch Dumas hebt jetzt ausdrücklich hervor, dass das Radical keine unveränderliche Gruppe sei, sondern dass in demselben, ebenso wie in allen Verbindungen, Atome durch andere ersetzbar seien. Uebrigens hatte Gerhardt schon zwei Jahre früher ähnliche Ansichten ausgesprochen, und wir werden daher diesen Punkt noch in einer anderen Vorlesung ausführlich zu erwähnen haben.

Die nächste, vielleicht die wichtigste Consequenz der Typentheorie war, dass sie eine unitare Betrachtungsweise verlangte. Die Verbindung war nicht mehr als ein aus zwei Theilen Bestehendes aufzufassen, sondern sie bildete ein einheitliches Ganze, welches dadurch verändert wurde, dass

---

[42]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXXVII, 268. — [43]) Comptes rendus LXI, 792, auch Ann. der Chemie und Pharm. CXXXVIII, 19; vergl. ferner Friedel u. Ladenburg, Ann. d. Chemie u. Pharm. CXLIII, 118; CXLV, 174 u. 179; CXLVII, 355 und Comptes rendus LXVI, 816. — [44]) Ladenburg, Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXIV, 300.

an die Stelle eines Atoms ein anderes treten konnte. Dumas vergleicht sie einem Planetensysteme; die einzelnen Weltkörper sind hier Atome und statt durch Gravitation sind sie durch Affinität zusammengehalten. Dabei können Atome durch andere ersetzt werden; so lange die Zahl der Aequivalente und die gegenseitige Stellung der Atome erhalten bleibt, ändert sich das System nicht.

Nach der Typentheorie waren die Eigenschaften einer Verbindung weit mehr durch die Lagerung der Atome, als durch deren Natur bedingt, und dieser Satz, den, als durch die Erfahrung bestätigt, Dumas jetzt vertheidigt, führt ihn zu einem Angriffe auf die elektrochemische Theorie. Hören wir ihn selbst[45]):

„Eine der unmittelbarsten Folgerungen der elektrochemischen Theorie ist die Nothwendigkeit, alle chemischen Verbindungen als binäre Körper zu betrachten. Immer muss man, in jeder von ihnen, die beiden Bestandtheile wiederfinden, welche man als positive und negative unterscheidet. Keine Ansicht war geeigneter, die Fortschritte der organischen Chemie aufzuhalten." Und an einer anderen Stelle[46]): „Ueberall, wo die Substitutions- und Typentheorie gleichartige Molecüle annimmt, worin einige Elemente durch andere ersetzt werden können, ohne dass das Gebäude dadurch in seiner Form oder in seinem äusseren Verhalten modificirt ist, spaltet die elektrochemische Theorie diese nämlichen Molecüle einzig und allein, darf man sagen, um darin zwei sich gegenüberstehende Gruppen zu finden, welche sie sich dann kraft ihrer wechselseitigen elektrischen Thätigkeit mit einander verbunden denkt."

Dumas leugnet nicht den Einfluss von elektrischen Kräften auf chemische Reactionen, es könnten sogar nach ihm chemische und elektrische Kräfte identisch sein; was er angreift, ist die elektrochemische Theorie von Berzelius, nach welcher der Wasserstoff stets positiv, das Chlor stets negativ sein soll. Bei der Entstehung oder Zersetzung von Verbindungen glaubt er

---

45) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIII, 291. — 46) Ibid. XXXIII, 294.

die Wirksamkeit elektrischer Kräfte zu erkennen, aber was er für falsch und mit den Substitutionserscheinungen für unvereinbar erklärt, ist die Annahme, dass der elektrische Zustand der Atome unveränderlich sei.

Der verhängnissvolle Augenblick war jetzt gekommen; es handelte sich darum, den Dualismus und die elektrochemische Theorie, welche damit in bester Uebereinstimmung war und seit zwanzig Jahren fast unangefochten geherrscht hatte, den gegen sie ausgesprochenen Ansichten gegenüber zu vertheidigen. Mittel und Wege mussten ersonnen werden, wie man die neu entdeckten Thatsachen, die Substitutionserscheinungen, mit den elektrochemischen Ideen in Uebereinstimmung bringen konnte.

Berzelius hatte, noch ehe das Gewitter wirklich losbrach, die ihm drohende Wolke heraufziehen sehen und seine Vorkehrungen getroffen. Schon als Laurent in seinen ersten Abhandlungen annahm, dass der Wasserstoff des Kerns, des Stammradicals, durch Chlor ersetzt werden könne, hatte Berzelius, ganz richtig die Gefahr erkennend, welche derartige Ansichten für seine Theorien haben könnten, die Behauptungen Laurent's energisch zurückgewiesen [47]). Der Eintritt elektronegativer Elemente in Radicale wird als eine unhaltbare Hypothese hingestellt, selbst die sauerstoffhaltigen Radicale, die er vor wenigen Jahren noch mit so grosser Freude begrüsst hatte, werden verworfen. Nach Berzelius ist diese Annahme „von derselben Art wie die, welche die schweflige Säure als das Radical der Schwefelsäure, das Manganperoxyd als das Radical der Mangansäure ansehen wollte. Ein Oxyd kann kein Radical sein. Es liegt im Begriff dieses Wortes, dass dasselbe den Körper bedeutet, welcher in dem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist“.

Berzelius kennt jetzt nur noch Radicale, welche Kohlenstoff und Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthalten. „Der Schwefel kann ebenso wenig wie der Sauerstoff zur Zusammensetzung eines

---

[47]) Berzelius' Jahresbericht XVIII, 358.

Radicals gehören." Dabei müssen „die ternären Radicale als Verbindungen von einem binären Körper mit einem einfachen oder als Verbindung von zwei binären betrachtet werden" [48]).

Den von Liebig und Wöhler entdeckten Verbindungen wird jetzt das Radical $C_{14}H_{10}$ zu Grunde gelegt und dies durch die Analogie gerechtfertigt, welche Benzoësäure, Benzoyl und der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ mit Mangansäure, Manganperoxyd und Mangan zeigen.

Man hat

$C_{14}H_{10}O_3$	Benzoësäure	MnO_3	Mangansäure
$C_{14}H_{10}O_2$	Benzoyl	MnO_2	Manganperoxyd
$C_{14}H_{10}$		Mn	Mangan [49]).

Das Benzoylchlorid fasst Berzelius dem Chromoxychlorid ähnlich auf, indem er für dieses die Formel von H. Rose adoptirt [50]). Er schreibt:

$2\,CrO_3 + CrCl_6$ Chromoxychlorid
$2\,C_{14}H_{10}O_3 + C_{14}H_{10}Cl_6$ Benzoylchlorid.

Ganz analog damit wird auch die Formel des Chlorkohlenoxyds, das Dumas als Kohlensäure betrachtete, worin 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Chlor vertreten sind [51]).

Berzelius schreibt $CO_2 + CCl_4$ Phosgengas.

Diese Formeln erhalten in Berzelius' Augen dadurch Berechtigung, dass er jetzt mehr als je den Dualismus herauskehrt: „Da die Kräfte, welche chemische Verbindungen hervorbringen, nicht zwischen mehr als zwei Körpern von entgegengesetzter elektrochemischer Tendenz wirken, so müssen sich alle Verbindungen in zwei Bestandtheile zerlegen lassen, von denen der eine elektropositiv, der andere elektronegativ ist" [52]).

In Folge dieser Ansichten zerfallen alle Körper, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, Chlor, Brom oder Schwefel enthalten, in mehrere Theile, welche manchmal

---

[48]) Ann. der Chemie u. Pharm. XXXI, 13. — [49]) Vergl. auch Berzelius, Lehrbuch d. Chemie, 3. Aufl. VI, 205. — [50]) Poggendorff, Ann. Phys. Chem. XXVII, 573. — [51]) Dumas, Handbuch der Chemie, übersetzt von Engelhardt I, 589. — [52]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXI, 12.

ganz willkürlich gewählt zu sein scheinen; auch wird, um die Theilung in binäre Radicale durchführen zu können, häufig das Atomgewicht verdoppelt oder verdreifacht, wodurch dann höchst verwickelte Formeln entstehen, von denen ich nur wenige anführen kann:

Malaguti's Chloräther:

$$C_4H_6O_3 + 2\,C_4H_6Cl_6$$ [53]).

Malaguti's geschwefelter Chloräther:

$$C_4H_6O_3 + 2\,C_4H_6Cl_6 + (C_4H_6O_3 + 2\,C_4H_6S_3) \text{ etc.}$$ [54]).

Sehr wichtig, wie wir dies in der Folge noch erkennen werden, ist seine Auffassung der Chloressigsäure; er betrachtet sie als eine Verbindung von Oxalsäure mit Kohlenchlorid:

$$C_2Cl_3 + C_2O_3,$$

während die Essigsäure das Trioxyd des Radicals Acetyl C_4H_6 oder C_4H_3 bleibt. Auch 1840 bestreitet er noch die Aehnlichkeit der Constitution beider Verbindungen und lässt sich darin nicht durch ihr gleichartiges Verhalten gegen Kalihydrat wankend machen [55]).

Eine solche Ansicht war übrigens nicht lange haltbar gegenüber der stets wachsenden Zahl von Substitutionsproducten, von denen sehr viele nicht verkennbare Analogien mit den Muttersubstanzen zeigten. Als Melsens 1842 die Zurückführung der Chloressigsäure in Essigsäure durch Behandlung mit Kaliumamalgam gelang [56]) und so nachwies, dass auch das Chlor wieder durch Wasserstoff vertreten werden kann, wodurch der ursprüngliche Körper regenerirt wird, wurde auch Berzelius zu einem Zugeständniss gezwungen. Er sagt [57]): „Wenn wir uns die Zersetzung der Essigsäure durch Chlor zu Chlorkohlenoxalsäure (Chloressigsäure) ins Gedächtniss zurückrufen, so bietet sich eine andere Ansicht über die Zusammensetzung der Acetylsäure als möglich dar, nach welcher sie

---

[53]) Berzelius' Jahresbericht XIX, 375; auch hier schreibt Berzelius noch statt H_2 H̶. — [54]) Ann. der Chemie u. Pharm. XXXI, 113; XXXII, 72. — [55]) Ibid. XXXVI, 233. — [56]) Annales de Chimie et de Physique (3) X, 233. — [57]) Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., I, 460 und 709.

nämlich eine gepaarte[58]) Oxalsäure wäre, deren Paarling C_2H_3 ist, wie der Paarling in der Chlorkohlenoxalsäure C_2Cl_3 ist; demzufolge würde die Einwirkung des Chlors auf die Acetylsäure in der Verwandlung des Paarlings C_2H_3 in C_2Cl_3 bestehen."

Vielleicht hat Berzelius nicht bemerkt, dass er hierdurch den Hauptsatz der Substitutionstheorie, welchen er wenige Jahre vorher noch leidenschaftlich bekämpfte, zugegeben hat. Das Chlor konnte den Wasserstoff „des Paarlings" ersetzen, und es wurde dadurch die Constitution der Verbindung nicht wesentlich geändert. Berzelius schrieb jetzt:

$C_2O_3 + C_2Cl_3$ Chloressigsäure
$C_2O_3 + C_2H_3$ Essigsäure.

War hierdurch nicht ein wesentlicher Grundsatz der elektrochemischen Theorie verletzt? Ich glaube ja. Es musste jetzt angenommen werden, dass „im Paarling" Kräfte vorhanden sind, verschieden von den elektrischen, oder dass in der Verbindung die elektrischen Eigenschaften der Elemente verändert sind, was beides gleich sehr den früheren Ideen von Berzelius widersprach.

So hatte denn die Substitutionstheorie den Sieg davon getragen. Berzelius hat freilich niemals seine Niederlage zugestanden, doch hat er thatsächlich nachgegeben. Die elektrochemische Theorie wurde jetzt verlassen. Im Sterben hatte sie noch die Paarlinge erzeugt; waren diese lebensfähig? Anfangs schien es nicht so; man hielt sie für eine müssige Erfindung eines ermüdeten Geistes. Ich will dies theilweise zugeben; ein Fünkchen Leben hatten sie aber doch, sie wären sonst nicht entwicklungsfähig gewesen, es wäre selbst einem Manne, wie Kolbe, nicht möglich geworden, sie zu dem zu erheben, was sie wurden.

Davon in einer späteren Vorlesung.

---

[58]) Berzelius bedient sich hier eines Wortes, das durch Gerhardt in die Wissenschaft eingeführt worden war.

Zehnte Vorlesung.

Einfluss der Gmelin'schen Schule. — Theorie der Reste. — Gepaarte Verbindungen. — Gerhardt's Bestimmung von Aequivalenten. — Trennung von Atom, Molecül und Aequivalent durch Laurent. — Neue Kriterien für mehrbasische Säuren. — Das Molecül der Elemente ist zusammengesetzt.

Die Schlacht war geschlagen, der Sieg entschieden. Es hatte sich gezeigt, dass man, von den Zersetzungen ausgehend, welche die Körper unter dem Einfluss des galvanischen Stromes erleiden, nicht im Stande ist, die mannigfaltigen Reactionen der organischen Chemie, namentlich die Substitutionserscheinungen, zu erklären. Die Fundamente waren durch die Vertretbarkeit des positiven Wasserstoffs durch das negative Chlor erschüttert worden, und das Gebäude, die elektrochemische Theorie, stürzte zusammen. Die organische Chemie hatte nachgewiesen, dass die Gesetze, welche man ohne ihre Berücksichtigung aufgestellt hatte, nicht mit ihren Erfahrungen übereinstimmten; es frug sich aber jetzt, ob sie auch Positives leisten könne; ob es möglich sei, von den Thatsachen ausgehend, welche sie hervorgebracht hatte und noch hervorbringen würde, neue Gesichtspunkte abzuleiten, welche als Grundlage eines chemischen Systems dienen konnten.

Für die anorganischen Verbindungen hielt man die elektrochemische Betrachtungsweise und den Dualismus aufrecht. Zu diesem Zwecke wurde eine scharfe Trennung derselben von den organischen Verbindungen nöthig, um eine Lehre dort be-

nutzen zu können, welche sich hier als unbrauchbar erwiesen hatte. Wollte man diese vollständig verdrängen, wollte die organische Chemie die Früchte ihres Sieges geniessen, so musste sie dem Gegner bestimmte Gesichtspunkte bieten, auf die hin er sich neu constituiren konnte. Das vermochte sie zunächst nicht; man hatte bis jetzt mehr dahin getrachtet, das Alte umzustossen, als Neues zu bauen. Freilich war vielfach versucht worden, die organischen Verbindungen in einheitlichem Sinne aufzufassen; die Radical-, Kern- und die Typentheorie waren entstanden, und alle hatten ihre Vertreter, aber gerade die Mannigfaltigkeit der Ansichten bewies ihre Unzulänglichkeit. Wir finden ein buntes Durcheinander, die Anhänger der verschiedenen Systeme lagen im fortwährenden Kampfe, und nicht immer blieb der anständige Ton gewahrt.

Es ist daher schwer zu sagen, welche Ideen in dem Anfange der vierziger Jahre die herrschenden waren; selbst die Meinungen über die Grundlagen jeder Constitutionsbetrachtung gingen weit aus einander. Die Gmelin'sche Schule hatte an Anhang bedeutend gewonnen, und ihr erschien die atomistische Theorie zu hypothetisch. Wir dürfen uns nicht wundern, wenn wir jetzt die Chemiker sich mehr und mehr dieser Richtung zuwenden sehen, wenn sogar das Wort „Atomgewicht" allmählich durch „Aequivalent" verdrängt und dieses dann wie bei Wollaston im Sinne von Verbindungsgewicht gebraucht wird[1]). Seit dem Sturze des Berzelius'schen Systems, des einzigen, welches in einheitlichem Sinne die ganze Wissenschaft umfasste, seit dem Entstehen der verschiedensten Hypothesen und Theorien, die keiner allgemeinen Anwendung fähig und keine lange Dauer zu versprechen schienen, entstand bei Vielen eine gewisse Abneigung gegen jede Speculation, welche man als verfrüht und der Wissenschaft nachtheilig betrachtete. Nur die nüchterne Auffassung der Beobachtungen war zeitgemäss und als Vertreter einer solchen Richtung war Gmelin der rechte Mann. Er verband mit einem umfassenden Wissen einen un-

---

[1]) Vergl. Liebig, Annalen der Chemie und Pharm. XXXI, 36.

endlichen Fleiss und wusste beide Eigenschaften in seinem Handbuche zu verwerthen. Vollständigkeit und Gewissenhaftigkeit in der Anführung der Thatsachen war die Parole, und sie wurde eingehalten.

Da für diese Schule die Formeln nur die Zusammensetzung der Körper in abgekürzter Schreibart darstellten, so hatte sie das Recht, ihre „Aequivalente" oder „Mischungsgewichte" unter den möglichen Multiplen beliebig zu wählen. Einfachheit in der Symbolisirung schien ihr das Maassgebende; ihre Zahlen haben daher für die Entwicklung keine wesentliche Bedeutung. Ich will hier nur bemerken, dass sie Berzelius' Formeln der meisten Verbindungen annahm, wobei sie das Doppelatom als ein Aequivalent betrachtete; sie erreichte dies durch Halbirung der Atomgewichte von Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff, Selen etc. im Verhältniss zum Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor und den Metallen[2]).

Sie müssen übrigens nicht glauben, dass in dem Anfange der vierziger Jahre die Berzelius'schen Atomgewichte nicht mehr gebraucht wurden. Im Gegentheil: Sie finden diese von Liebig und seinen zahlreichen und bedeutenden Anhängern noch angewendet[3]), und erst gegen Ende dieses Jahrzehnts (nach dem Erscheinen der Gerhardt'schen Abhandlung) bedienen auch sie sich der Gmelin'schen Aequivalente. Schon in einer früheren Vorlesung habe ich die Gründe angedeutet, welche diesen Abfall von der atomistischen Theorie verursacht haben[4]). Wenn ich damals sagte, dass keine der physikalischen Regeln, welche Beziehungen zwischen Atomgewicht und gewissen Eigenschaften der Materie ausdrückten, allgemeiner Anwendung fähig schien, so war doch andererseits das Gesetz, welches Dalton zur Aufstellung der atomistischen Theorie

---

[2]) Vergl. Gmelin, Handbuch der theoretischen Chemie, 1. Aufl., S. 34. Gmelin halbirt damals auch das Atomgewicht des Phosphors; schreibt also Phosphorsäure wie Berzelius: P_2O_5. — [3]) In Liebig's Annalen wird das Zeichen für das Doppelatom nicht gebraucht, statt H O also H_2O geschrieben, wie Liebig bemerkt, wegen Mangel der nöthigen Chiffren. — [4]) Vergl. S. 115.

bewogen hatte, das Gesetz der multiplen Proportionen, noch nicht angegriffen worden. Die zahlreichen organischen Verbindungen, deren Untersuchung bereits vollendet war, hatten dasselbe nur zu bestätigen vermocht. Freilich musste man zugeben, dass eine weit grössere Zahl von Atomen zusammentreten können, als dies von Dalton oder Berzelius für möglich gehalten worden war, und hierdurch hatte das Gesetz offenbar an Schärfe verloren. Schon jetzt hätte die Frage gestellt werden können, ob der Satz ein Gesetz genannt werden dürfe, da man über die Grenzen der Verbindbarkeit von Atomen Nichts zu bestimmen im Stande war, und schliesslich jede Zusammensetzung auf unveränderliche Gewichte der Bestandtheile bezogen werden kann, wenn man ein beliebig grosses Multiplum wählen darf. Derartige Ideen scheinen übrigens in jener Zeit nicht aufgekommen zu sein [5]), und so war für Diejenigen, welche die atomistische Theorie zu erhalten und Speculationen über die Constitution der Verbindungen aufzustellen suchten, noch immer ein Anhaltspunkt da. Unter diesen hatte in den letzten Jahren Dumas durch die Begründung der Typentheorie die bedeutendste Rolle gespielt. In dieser Theorie, welche freilich theilweise Laurent entlehnt war, lag entschieden viel Brauchbares für eine Classification der organischen Verbindungen, doch ward der Nutzen derselben erst dann allgemeiner erkannt, nachdem sie mit der Radicaltheorie verschmolzen worden war, d. h. nachdem man Radicale in die Typen eingeführt hatte. Solches konnte erst geschehen, nachdem der Begriff Radical ein vollständig anderer geworden war, und es muss jetzt meine Aufgabe sein, Ihnen darzulegen, wodurch und durch wen diese Entwicklung hervorgerufen wurde.

Wenn man die Schriften der Gründer der Radicaltheorie durchstudirt, so könnte man in Versuchung kommen zu behaupten, dass sie es nicht nur waren, welche den Begriff Radical in seiner ersten Bedeutung feststellten, sondern dass

---

[5]) Vergl. übrigens Berzelius in Liebig's Annalen XXXI, 176; ferner Dumas, ibid. XLIV, 66.

sie auch gleichzeitig das Wesentlichste geleistet haben in Bezug auf die spätere Auffassung dieses Wortes. So ist z. B. folgende Stelle von Berzelius bemerkenswerth [6]):

„Wir wollen uns vorstellen, wir könnten vermöge irgend eines Umstandes die relative Stellung der einfachen Atome in dem zusammengesetzten Atom des schwefelsauren Kupferoxyds sehen. Es ist dann offenbar, dass, wie diese auch sein möge, wir darin weder Kupferoxyd noch Schwefelsäure wiederfinden werden. Denn Alles ist nur ein einziger zusammenhängender Körper. Wir können uns im Atom des Salzes die Elemente auf mehrfache Art zusammengepaart vorstellen, z. B. aus 1 Atom Schwefelkupfer verbunden mit 4 Atomen Sauerstoff, d. h. als Oxyd eines zusammengesetzten Radicals; aus 1 Atom Kupferbioxyd und 1 Atom schwefliger Säure, aus 1 Atom Kupfer und 1 Atom eines Salzbilders SO_4 und endlich aus 1 Atom Kupferoxyd und 1 Atom Schwefelsäure. So lange die einfachen Atome zusammensitzen, ist die eine dieser Vorstellungen so gut wie die andere. Handelt es sich aber um das Verhalten, wenn das zusammengesetzte Atom durch die Elektricität oder durch die Einwirkung anderer Körper, zumal auf nassem Wege, zersetzt wird, so wird das Verhältniss ganz anders. Nach den beiden ersten Ansichten wird das zusammengesetzte Atom niemals zersetzt, wohl aber nach den beiden letzteren. Nach der Ansicht $Cu + SO_4$ kann das Kupfer gegen andere Metalle vertauscht werden; wird aber das Kupfer ohne Wiederersetzung weggenommen, wie es bei der Einwirkung der Elektricität der Fall ist, so zerfällt das, was vom Atom des Salzes übrig bleibt in Sauerstoff und Schwefelsäure. Wird dagegen das Kupfersalz entweder durch eine sehr schwache elektrische Kraft oder durch andere Oxyde in Kupferoxyd und Schwefelsäure zersetzt, so erhalten sich diese nachher, und das Salz kann aus ihnen wieder zusammengesetzt werden. Diese Verhältnisse müssen natürlich eine Ursache haben, und diese Ursache kann wohl schwerlich eine andere sein als die, dass, wenn sich Schwefel-

[6]) Jahresbericht 1835, XIV, 348.

säure und Kupferoxyd zu einem zusammengesetzten Salzatom vereinigen, die relative Lage der Atome in den vereinigten binären Körpern nicht wesentlich verändert wird, welche dadurch willkürlich oft verbunden oder getrennt werden können. Daraus folgt aber ungezwungen, dass bei der Zersetzung zu anderen binären Verbindungen zwischen den Elementen, die Atome eine Umsetzung in ihrer relativen Lage erleiden müssen, wodurch ihr Vermögen, sich von Neuem zu verbinden, entweder vermindert wird, oder wie gewöhnlich ganz aufhört. Salpetersaures Ammoniak, welches in Salpetersäure, Ammoniak und Wasser zerlegt und aus diesen wieder zusammengesetzt wird, kann durch Wärme in Stickoxydul und Wasser zerlegt werden, ohne dass es nachher wieder aus diesen zusammenzusetzen ist. Dies muss darin seinen Grund haben, dass bei der letzteren Zersetzungsweise die Atome der Elemente in andere relative Lage versetzt werden, die für ihre Wiedervereinigung hinderlich sind.“

Es sind dies Ideen, so klar, unbefangen und vorurtheilsfrei, wie sie nur irgend verlangt werden können. Dasselbe gilt auch von den folgenden Erörterungen Liebig's [7]):

„Eine Theorie ist die Erläuterung positiver Thatsachen, die uns nicht gestattet, aus dem Verhalten eines Körpers in verschiedenen Zersetzungsweisen mit apodiktischer Gewissheit Schlüsse rückwärts auf seine Constitution zu machen, eben weil die Producte sich ändern mit den Bedingungen zur Zersetzung.

„Jede Ansicht über die Constitution eines Körpers ist wahr für gewisse Fälle, allein unbefriedigend und ungenügend für andere.“

Wenn ich nun auch zugebe, dass in diesen Sätzen unserer beiden grossen Lehrer die Grundlagen der neueren Radicaltheorie ausgedrückt sind [8]), so würde es mir doch vermessen

---

7) Ann. der Chemie und Pharm. XXVI, 176. — 8) So beginnt z. B. Gerhardt die Auseinandersetzungen seiner theoretischen Ansichten (vergl. Gerhardt, Traité de Chimie IV, 561) durch den Hinweis auf die verschiedenen Formeln, welche für den schwefelsauren Baryt möglich sind; d. h. mit Betrachtungen, die den oben von Berzelius angeführten ganz ähnlich sind.

vorkommen, wenn man sie deshalb für die Schöpfer der nun zu besprechenden Ansichten erklären wollte. Sie haben durch ihre sonstige Thätigkeit auf dem Gebiete der theoretischen Chemie bewiesen, dass für sie das Radical eine bestimmte, unveränderliche Gruppe ist, und dass sie nur eine Ansicht über die Constitution der Verbindungen für zulässig hielten. Ich erinnere an die mannigfaltigen Discussionen über die Auffassungen des Alkohols und seiner Derivate. Wären dieselben möglich gewesen, wenn Ideen wie die obigen für Berzelius, Liebig und Dumas wirklich leitend und bestimmend gewesen wären? Dies war sicher nicht vor der Entdeckung der Substitutionserscheinungen der Fall. Die Wirkung, welche diese Thatsachen auf die Auffassung der Radicale hervorbachte, haben wir bei Berzelius und Dumas schon untersucht. Es bleibt uns übrig, Liebig's Verhältniss zu denselben zu charakterisiren. Sein Urtheil über Laurent's Kerntheorie darf uns hier nicht maassgebend sein; auch auf ihn war die Entdeckung der Trichloressigsäure nicht ohne Einwirkung gewesen; er giebt nicht nur die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch negative Elemente zu, sondern stimmt auch Dumas' Auffassung dieser Thatsachen bei, wie aus Folgendem hervorgeht[9]):

„Man hat in der anorganischen Chemie die sonderbare Beobachtung gemacht, dass das Mangan der Uebermangansäure durch Chlor vertreten werden kann, ohne die Form der Verbindung zu ändern, welche die Uebermangansäure mit Basen zu bilden vermag. Eine grössere Unähnlichkeit kann es nicht geben, als die zwischen Mangan und Chlor. Sie können sich in gewissen Verbindungen vertreten ohne Aenderung der Natur der Verbindung. Ich sehe nicht ein, warum ein ähnliches Verhalten für andere Körper, für Chlor und Wasserstoff z. B., unmöglich sein soll, und gerade die Auffassung der Erscheinungen, wie sie von Dumas hingestellt wird, scheint mir den Schlüssel zu den meisten Erscheinungen in der organischen Chemie abzugeben."

---

9) Ann. der Chemie und Pharm. XXXI, 119, Anmerkung.

Freilich geht ihm Dumas zu weit. Die Vertretbarkeit des Kohlenstoffs z. B. will Liebig nicht zugeben und druckt in seinem Journal[10]) den bekannten Brief des Herrn S. C. H. Windler ab, der sich in derber Weise über Dumas lustig macht. Wie dem übrigens sei, selbst nach diesen Erörterungen könnte es scheinen, als ob Liebig durch seine Ansichten wesentlich zur weiteren Entwicklung der Radicaltheorie beigetragen hätte. Ich glaube dies nicht, und finde die Stütze dafür in einer Abhandlung des grossen Forschers über die Aethertheorie aus dem Jahre 1839[11]). Liebig sucht hier durch die Annahme des Radicals Acetyl die Schwierigkeiten der Frage nach der Constitution des Aethers zu lösen; er beweist uns hierdurch, dass für ihn noch immer die Radicale ihre alte Bedeutung behalten haben, wie dies auch die ganze Anlage seines Handbuches zeigt[12]).

Meiner Meinung nach haben Laurent's und Gerhardt's Arbeiten hauptsächlich dazu geführt, das Radical zu dem zu machen, was es heute noch ist. Laurent hat durch die Aufstellung der Kerntheorie die Veränderlichkeit der Radicale betont, was später auch von Dumas hervorgehoben wurde[13]). Gerhardt hat aber zuerst auf die Möglichkeit der Annahme zweier Radicale in einer Verbindung hingewiesen und dadurch jeden Gedanken an die reale Existenz von abgesonderten Gruppen zerstört. Dieser Theil der Entwicklungsgeschichte ist es, mit dem wir uns jetzt zu beschäftigen haben.

Man kann in Gerhardt's frühesten Publicationen eine Beeinflussung durch seinen genialen Lehrer Liebig kaum verkennen. Wir wissen, dass dieser das Vorhandensein von Wasser in den Säuren angreift; Gerhardt, durch eine sehr glückliche Ausdehnung der Ideen, negirt die Präexistenz von Wasser in den meisten organischen Verbindungen; sie ist ihm namentlich im Alkohol ebenso unwahrscheinlich, wie die des Ammoniaks in den stickstoffhaltigen Substanzen, aus welchen solches durch

---

[10]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIII, 308. — [11]) Ibid. XXX, 229, vergl. S. 149. — [12]) Siehe Handbuch der Chemie von Justus Liebig, Heidelberg 1843, namentlich II, 1 etc. — [13]) Vergl. S. 158 und 181.

Kali entwickelt wird. Er kennt eine Classe von Körpern von einfacher Zusammensetzung und ausserordentlicher Beständigkeit wie Wasser, Kohlensäure, Salzsäure und Ammoniak, die sich fast bei jeder organischen Zersetzung bilden, ohne dass man im Stande gewesen ist, die zerlegten Substanzen aus diesen zusammenzusetzen[14]).

Für Gerhardt war also die Bildung eines Körpers aus einem anderen kein Grund für die Annahme, dass der erste fertig gebildet in dem zweiten vorhanden war; die Substanzen brauchen kein Wasser zu enthalten, um solches bei gewissen Reactionen abzuscheiden. Die Ursache des häufigen Auftretens dieser und ähnlicher Verbindungen liegt in ihrer Stabilität und in der grossen Verwandtschaft, welche die Bestandtheile zu einander haben. Gerade diese Ansicht war aber von wesentlicher Bedeutung, und führte Gerhardt 1839 zu der Theorie der Reste und der copulirten Verbindungen[15]). Er sagt[16]): „Wenn zwei Körper auf einander reagiren, so tritt aus dem einen ein Element (Wasserstoff) aus, das sich mit einem Elemente (Sauerstoff) des anderen vereinigt, um eine stabile Verbindung (Wasser) zu erzeugen, während die Reste zusammentreten.“ So ist für Gerhardt Mitscherlich's Nitrobenzol[17]) entstanden zu denken aus einem Rest des Benzols und einem Rest der Salpetersäure. Der Kohlenwasserstoff giebt Wasserstoff, die Salpetersäure Sauerstoff ab. Auch das Sulfobenzid[18]) wird in dieser Weise aufgefasst; es enthält die Reste $C_{24}H_{10}$ des Benzols und SO_2 der Schwefelsäure[19]). Dabei ist dieses SO_2 nicht identisch mit schwefliger Säure, so wie sie z. B. im schwefligsauren Blei vorkommt, sondern es ist in der Verbindung in einer ganz eigenen Form, in der Substitutionsform, enthalten.

Obgleich diese letztere Ansicht sehr eigenthümlich ist, so war sie doch vortrefflich dazu geeignet, den Glauben an die Präexistenz

---

[14]) Journal für praktische Chemie XV, 37. — [15]) Annales de Chimie et de Phys. LXXII, 184. — [16]) Comptes rendus XX, 1031. — [17]) Poggendorff, Ann. der Phys. XXX, 625. — [18]) Vergl. Mitscherlich, Pogg. Ann. der Phys. XXXI, 628. — [19]) Dumas' Atomgewichte: C = 6, O = 16, S = 32 etc.

von Radicalen zu verdrängen. Die Reste waren imaginäre Wesen, die dadurch der Wirklichkeit noch mehr entrückt wurden, dass man sie als von den ebenso zusammengesetzten und frei vorkommenden Atomgruppen verschieden annahm.

Ungefähr zwei Jahre später (1841) spricht Mitscherlich[20]) ähnliche Ideen aus, die er übrigens auf eine weit grössere Classe von Körpern ausdehnt. Auch für ihn enthalten die Verbindungen keine fertig gebildeten Radicale, welche bei den Zersetzungen die Rolle von Elementen spielen; er sieht in dem Auftreten von Wasser den Grund der beobachteten Spaltungsrichtungen, sucht also diesen nicht in der Constitution der angewandten Substanzen. Die Producte, welche bei der Einwirkung von Säuren auf Basen oder Alkohole entstehen (Salze und Aetherarten), werden ebenfalls dieser Betrachtungsweise unterworfen und darauf hingewiesen, dass sie durch Wasseraufnahme wieder in ihre Bestandtheile zerfallen.

Die Idee der Reste war zur Erklärung der Substitutionserscheinungen sehr geeignet; dieselben gehorchten nach Gerhardt folgender Regel[21]): „Das austretende Element wird entweder durch ein Aequivalent eines anderen Elementes oder durch den Rest des reagirenden Körpers ersetzt.“ Die Anwendung derselben war übrigens beschränkt; denn neben den Substitutionen kennt Gerhardt noch Additionen und zwar von zweierlei Art. Erstens solche, bei denen die Sättigungscapacität geändert wird, zu welchen er die Salzbildung rechnet, dann aber Anlagerungen, bei denen dies nicht der Fall ist. Auf sie richtet Gerhardt sein Hauptaugenmerk und nennt sie gepaarte Verbindungen (*corps copulés*). In diese Classe gehören vorzüglich die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Körper entstehenden Substanzen, z. B. die von Mitscherlich entdeckte Sulfobenzolsäure und ihre Salze[22]). Diese bildet sich bekanntlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Sulfobenzid. Nach Gerhardt paaren sich die beiden

---

[20]) Poggendorff, Ann. der Phys. LIII, 95. — [21]) Annales de Chimie et de Phys. LXXII, 196. — [22]) Poggendorff's Annalen, XXXI, 283 u. 634.

Körper, wobei die Sättigungscapacität der Schwefelsäure, welche damals noch als einbasisch betrachtet wurde, erhalten bleibt.

Man hat:

$$C_{24}H_{10}(SO_2) + SO_3H_2O = C_{24}H_{10}(SO_2) . SO_3 . H_2O.$$

Sulfobenzid Schwefelsäure Sulfobenzolsäure

Die Weinschwefelsäure (Aethylschwefelsäure) wird als aus schwefelsaurem Aethyl und Schwefelsäure gepaart aufgefasst und $C_8H_{10}(SO_2)O_2 . SO_3H_2O$ geschrieben, während die Sulfobenzoësäure, deren Basicität gleich der Summe der Basicitäten ihrer Bestandtheile sein soll, bei deren Bildung die Sättigungscapacität auch unverändert geblieben ist, zu den conjugirten Säuren gezählt wird, einer Classe von Körpern, welche Dumas zuerst unterschieden hat[23]). Sie kann aber auch entstanden gedacht werden durch Paarung einer substituirten Benzoësäure, $C_{28}H_{10}(SO_2)O_4$, mit Schwefelsäure.

Die Ansicht über die copulirten Körper, wie sie im Vorhergehenden ausgesprochen ist, wird von Gerhardt sehr bald verlassen. Er behält den Namen bei, giebt aber der Sache eine andere Bedeutung. Absichtlich habe ich jedoch zunächst die ältere Auffassung angeführt, weil das Wort auch von Berzelius und Kolbe gebraucht wurde, die ihm wieder eine besondere Auslegung ertheilten. Es schien mir interessant, gerade bei einem so vielfach und in so verschiedenem Sinne benutzten Ausdruck die Abstammung historisch zu verfolgen.

Im Jahre 1843 rechnet Gerhardt alle Verbindungen zu den gepaarten, welche durch Einwirkung von Säuren auf Alkohole, Kohlenwasserstoffe etc. entstehen und bei deren Bildung die Körper sich unter Wasseraustritt vereinigen[24]). Die Paarungen waren demnach keine Anlagerungen mehr, nicht eine Vereinigung zweier Verbindungen; sondern sie entstanden durch das Zusammentreten zweier Reste, waren also Substitutionsproducte, was übrigens Gerhardt nicht annimmt. Sie constituirten für ihn noch immer eine besondere Gruppe und wurden wohl hauptsächlich deshalb nicht mit den Mutter-

---

[23]) Dumas und Piria, Ann. der Chemie und Pharm. XLIV, 66; Annales de Chimie et de Phys. V, 353. — [24]) Comptes rendus 1845, XVII, 312.

substanzen verglichen, weil sie eine von diesen verschiedene Sättigungscapacität hatten. Auch hierin ist nämlich Gerhardt jetzt anderer Ansicht geworden: „Die Basicität der copulirten Verbindungen ist gleich der Summe der Basicitäten der sich paarenden Körper weniger Eins.“ Aus diesem Satze, der als Axiom hingestellt wird, ergiebt sich die zweibasische Natur der Schwefelsäure, welche mit neutralen Körpern wie Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen gepaart, einbasische Säuren erzeugt, während die Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure etc. diese Eigenschaft nicht besitzen, und daher auch von Gerhardt als einbasisch betrachtet werden.

Die allgemeine Anwendbarkeit des oben erwähnten Basicitätsgesetzes sucht Gerhardt im Jahre 1845 nachzuweisen[25]). Er nennt jetzt alle Verbindungen, welche durch Vereinigung zweier Substanzen unter Wasseraustritt entstehen und bei Wasseraufnahme wieder in diese Bestandtheile zerfallen, gepaart, rechnet also jetzt in diese Classe die neutralen Aether, Aethersäuren u. s. w. und formulirt das Gesetz

$$B = (b + b') - 1,$$

wo B die Basicität der copulirten Verbindung, b und b' die Basicitäten der bei der Bildung betheiligten Körper bedeuten. Gerhardt bemerkt hierbei ausdrücklich, dass diese Gleichung nur bei der Paarung je eines Aequivalentes gelte[26]), dass bei der Paarung zweier Aequivalente eines Körpers mit einem Aequivalent eines anderen die Gleichung zweimal angewendet werden müsse, um die richtige Basicität des entstehenden Productes zu finden. So kann z. B. die Schwefelsäure, welche für Gerhardt jetzt zweibasisch ist, mit neutralen Substanzen Säuren und neutrale Körper bilden. Zu den letzteren gehört der Schwefelsäureäther; er entsteht aus 2 Aequivalenten Alkohol und 1 Aequivalent Säure. Seine Basicität B ergiebt sich aus

---

[25]) Comptes rendus des travaux de Chimie par Laurent et Gerhardt 1845, p. 161. — [26]) Gerhardt gebraucht damals Aequivalent in dem Sinne Gmelin's, so dass es für uns manchmal Atom, manchmal Molecül bedeutet.

den folgenden Gleichungen, worin B_1 die Basicität der Aethylschwefelsäure bedeutet:

$$B_1 = (2 + 0) - 1 = 1$$
$$B = (1 + 0) - 1 = 0.$$

Strecker hat 1848 die Regeln in eine allgemeinere Form zu bringen geglaubt, indem er sagte[27]: „Die Basicität der gepaarten Verbindung ist gleich der Summe der Basicitäten der Componenten, weniger der halben Anzahl ausgetretener Wasseräquivalente[28]), oder auch die Basicität wird für je zwei austretende Wasserstoffatome um eine Einheit verringert.“ Uebrigens musste auch bei dieser Ausdrucksweise stets dasselbe Resultat erhalten werden, welches Gerhardt's Regel verlangte, sie kann nur als Vereinfachung (nicht als Verallgemeinerung) angesehen werden, da hier eine einmalige Anwendung für alle Fälle genügte.

Wenn später gezeigt wurde, dass selbst diese Form des Basicitätsgesetzes nicht immer zu richtigen Folgerungen führt[29]), und wenn auch in noch neuerer Zeit die Ausnahmestellung, welche durch die Idee der gepaarten Verbindungen gewissen Körperclassen gegeben, als unrichtig erkannt wurde[30]), so lässt sich doch nicht läugnen, dass die Annahme der Copula eine gewisse Rolle in der Entwicklungsgeschichte gespielt hat. Namentlich führten diese Ansichten zu neuen Kriterien der Erkennung mehrbasischer Säuren, was damals, wo es solcher nur wenige gab, sehr wichtig war.

Von sehr grossem Werth für den Fortschritt der Wissenschaft war der den Paarungen zu Grunde liegende Gedanke, dass die meisten Verbindungen als aus Resten anderer Körper bestehend aufgefasst werden können, gerade weil hierdurch der Starrheit und Unveränderlichkeit der Radicale entgegen-

---

27) Ann. der Chemie und Pharm. LXVIII, 47. — 28) Strecker nimmt das Wasseräquivalent zu 9 an, das des Wasserstoffs gleich 1 gesetzt. — 29) Vergl. Becketoff, Bulletin phys.-math. de l'Académie de St. Petersbourg XII, 369, 1854. — 30) Vergl. Kekulé, Ann. der Chemie und Pharm. CIV, 130.

getreten wurde. Wie fruchtbringend diese Ideen waren, zeigt z. B. die Entdeckung der Anilide und Anilidsäuren.

Nach Gerhardt sind die Amide als Verbindung der Reste von Ammoniak und Säure anzusehen; so soll nach ihm Oxamid nach der Gleichung entstehen[31]:

$C_2H_2O_4 + 2NH_3 = C_2H_2O_2.(NH)_2 + 2H_2O$ (C = 12, O = 16),

d. h. durch Vertretung zweier Sauerstoffatome durch zweimal den Rest Imid NH. Indem er eine ähnliche Ersetzung auch durch den Rest des Anilins, dessen Natur durch Hofmann's umfassende und interessante Arbeiten festgestellt worden war[32], für möglich hält und durch den Versuch zu beweisen sucht, kommt er auf die Darstellung des Oxanilids, dessen Bildung durch folgende Gleichung versinnlicht wird:

$$C_2H_2O_4 + 2C_6H_7N = C_2H_2O_2(C_6H_5N)_2 + 2H_2O.$$

Er führt die Analogie zwischen Ammoniak und Anilin noch weiter durch die Entdeckung der Anilidsäuren, die er den Aminsäuren analog auffasst[33]. So schreibt er die Sulfanilidsäure, welche er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxanilid erhält, $SH_2O_3 . C_6H_5N$, und findet in ihrer Existenz einen neuen Beweis der zweibasischen Natur der Schwefelsäure.

Vielleicht erscheint es auffallend, dass Gerhardt in diesen Verbindungen die Reste NH und C_6H_5N statt NH_2 und C_6H_6N einführt. Er mag hierin durch Laurent beeinflusst worden sein, der schon einige Jahre früher das Amid durch das Imid zu ersetzen versuchte[34]. Gerhardt konnte sich ohne weitere Consequenzen zu dieser Auffassung bekennen: seine Formeln sollten ja nicht die Lagerung der Atome ausdrücken, sondern nur zusammengezogene Gleichungen sein; sie sollten nicht darstellen, was die Verbindungen sind, sondern nur was sie waren oder werden[35], sie sollten nur die Bildungs- und Zersetzungsweise der Körper veranschaulichen. Er hat zuerst die Ansicht vorgebracht, dass man aus den Zersetzungsproducten nicht auf

---

[31]) Comptes rendus 1845, XX, 1032. — [32]) Ann. der Chemie und Pharm. XLV, 250; XLVII, 37. — [33]) Journal de Pharm. (3) IX, 405 u. X, p. 5; vergl. Ann. der Chemie und Pharm. LX, 308. — [34]) Comptes rendus I, 39. — [35]) Gerhardt, Introduction à l'étude de la Chimie 1848.

die Lagerung der Atome schliessen dürfe, weil diese durch die Reaction in Bewegung versetzt würden [36]). Nach ihm waren daher für einen Körper mehrere Formeln möglich; man konnte in demselben verschiedene Reste (Radicale) annehmen, je nach den Zersetzungen, welche man hervorzuheben wünschte, und gerade hierdurch war dem so heftig und lange geführten Streit über die Natur der Radicale die Spitze abgebrochen. Später kommt Gerhardt zum Gebrauch der empirischen Formeln, welche von Liebig bei den immer grösser werdenden Meinungsverschiedenheiten über die rationelle Constitution empfohlen worden waren [37]). 1851 führt derselbe mit Chancel gemeinschaftlich die synoptischen Formeln ein [38]), die niemals allgemeinere Anerkennung fanden, da sie unbequem und nicht leicht verständlich sind; war die Form neu, so war doch die Idee die alte geblieben, auch diese Schreibweise sollte nur Bildung und Zersetzung der Substanzen anschaulich machen: es waren zusammengezogene Gleichungen. Der grosse Vortheil bei dieser Art der Auffassung lag in der Möglichkeit, mehrere rationelle Formeln für einen Körper aufstellen zu können, wodurch neue Analogien und Unterschiede hervortraten, was Anlass zu sehr vielen Untersuchungen bot [39]).

Von vielleicht noch grösserer Bedeutung ist Gerhardt's Wirksamkeit bei einer anderen Frage, die Feststellung der Atom- und Moleculargewichte betreffend. Wenn der Anstoss zu der Revision dieser so wichtigen Zahlen auch von ihm allein herrührt, so war er bei der weiteren Ausarbeitung von Laurent beeinflusst, mit welchem er damals in einem sehr nahen Verkehr stand; ja, ich möchte sagen, dass Letzterer zuerst das klar aussprach [40]), was Gerhardt wollte. Uebrigens ist es äusserst schwierig, die Verdienste Beider auseinander zu halten,

---

[36]) Vergl. Baudrimont, Comptes rendus 1845. — [37]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXI, 36. — [38]) Journal für praktische Chemie LIII, 257. — [39]) Es sei hier beiläufig bemerkt, dass Gerhardt einige Jahre später wieder das Imid NH durch das Amid NH_2 ersetzt, nachdem schon 1844 Laurent (Journal für prakt. Chemie XXXVI, 13) die Hofmann'sche Auffassung des Anilins als Phenamid angenommen und zu beweisen gesucht hatte. — [40]) Annales de Chim. et de Phys. (3), XVIII, 266, 1846.

da sie Vieles gemeinschaftlich publicirten und wahrscheinlich Alles zusammen besprachen; ich bitte deshalb, meine Angaben in dieser Beziehung nicht zu wörtlich zu nehmen.

Die erste Abhandlung Gerhardt's über den betreffenden Gegenstand stammt aus dem Jahre 1842[41]. Er bedient sich dabei vielfach des Ausdrucks Aequivalent in einem Sinne, den wir heute nicht mehr billigen können, und der durch Wollaston und Gmelin in die Chemie eingeführt worden war. Es ist für Gerhardt ein Wort, dessen Bedeutung er nicht in dessen Abstammung sucht, denn sonst könnte er nicht H_2SO_4 und HCl je ein Aequivalent nennen, wo er gerade nachweisen will, dass die Schwefelsäure zweibasisch, also mit der Salzsäure nicht gleichwerthig ist. Was Gerhardt bestimmen will, sind Atom- und Moleculargrössen, die er einstweilen noch nicht von einander zu unterscheiden weiss, und für die er das Wort „Aequivalent" gebraucht, indem er gleichzeitig die von ihm angegriffenen Zahlen als „Atomgewichte" bezeichnet.

Gerhardt's Aequivalente sind nicht gleichwerthige, aber vergleichbare Mengen, wobei die verschiedensten Gesichtspunkte berücksichtigt werden, die für Atom-, Molecül- und Aequivalentbestimmungen geltend gemacht werden können.

Es muss gewiss jedem Unbefangenen auffallend und sonderbar vorkommen, wenn er sieht, dass Gerhardt's Vorschläge, die er für die „Aequivalente" der einfachen Körper macht, mit Ausnahme der Zahlen für die Metalle, fast vollständig mit Berzelius' Atomgewichten aus dem Jahre 1826 übereinstimmen; bemerkenswerth ist auch, dass Gerhardt Berzelius nicht erwähnt, und offenbar gar nicht wusste, dass er grösstentheils dessen Zahlen adoptirt; ebenso wie der schwedische Forscher diese Uebereinstimmung nicht beobachtet zu haben scheint, da er Gerhardt's Abhandlung heftig angreift[42]. Das Merkwürdigste finde ich aber darin, dass zur

---

41) Journal für praktische Chemie XXVII, 439; ferner Annal. de Chim. et de Phys. (3) VII, 129; VIII, 238. — 42) Berzelius, Jahresbericht XXIII, 319.

Zeit, als Gerhardt seinen Vorschlag macht, sehr bedeutende Chemiker (ich nenne nur Liebig und seine Schüler[43]) für die wichtigsten Elemente, wie Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor etc. gerade das Verhältniss der Atomgewichte gebrauchen, welches Gerhardt als neu empfahl, dass aber wenige Jahre später die Gmelin'schen Aequivalente, gegen welche die besprochene Abhandlung gerichtet ist, fast durchgängig adoptirt werden.

Uebrigens lag das Werthvolle in Gerhardt's Abhandlung weit weniger in dem Vorschlage, den er für die „Aequivalente“ der Elemente macht, als in seinen Ansichten über die „Aequivalente“ der Verbindungen. Indem er die Zersetzungen organischer Substanzen durch Gleichungen verfolgt, gelangt er zu dem Satze, dass die dabei auftretenden Mengen von Kohlensäure, Wasser und Ammoniak durch ganze Multiplen von C_2O_4, H_2O_2 und NH_3 ausdrückbar sind[44]). Diese Quantitäten müssen deshalb nach ihm eine gleiche Anzahl von Aequivalenten bedeuten, während in jener Zeit angenommen wurde, dass die Aequivalente von Kohlensäure und Wasser nur halb so gross seien.

Durch ganz ähnliche Betrachtungen stellt er die Aequivalente von Kohlenoxyd und schwefliger Säure zu C_2O_2 und S_2O_4 fest, wobei er als wesentliche Stütze für seine Annahmen hinzufügt, dass gerade diese Quantitäten in Dampfform gleiche Volume einnehmen. So kann er denn behaupten, dass die Aequivalente von Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel nicht, wie die Gmelin'sche Schule annahm, 6, 8 und 16, sondern doppelt so gross, d. h. 12, 16 und 32 seien, indem er an vielen Beispielen nachweist, dass keine nach den von ihm aufgestellten Grundsätzen gebildete Aequivalentformel existire, welche kleinere Mengen der betreffenden Elemente als die letzteren enthalte, und dass in den Verbindungen stets eine paare Anzahl von

---

[43]) Liebig macht (Annalen der Chemie und Pharm. XXXI, 36) darauf aufmerksam, dass es wohl nie gelingen werde, die wahren Atomgewichte zu ermitteln, und dass es daher besser sei, sich der Aequivalente zu bedienen. — [44]) $C = 6$, $O = 8$, $N = 14$, $H = 1$.

Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatomen vorkomme, wenn man diese durch Gmelin's Aequivalente ausdrücke.

Gerhardt verdoppelt deshalb die Aequivalente von Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel etc. im Verhältniss zu denen des Wasserstoffs, Chlors, Stickstoffs etc., wodurch er die Berzelius'schen Zahlen erhält. Von den Anhängern des schwedischen Chemikers unterscheidet er sich sehr wesentlich durch die Formeln, welche er für die organischen Verbindungen vorschlägt. Nach ihm hat man diese im Verhältniss zu vielen anorganischen Körpern verdoppelt, weshalb er sie halbirt; sie sind, wie er sich ausdrückt, auf $H = 2$ oder $O = 200$ bezogen, während bei den meisten anorganischen Verbindungen $H = 1$ oder $O = 100$ zur Vergleichung gewählt war, und dadurch die Substanzen in solche zerfielen, welche wie Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure etc. 2 Volume ($H = 1 = 1$ Vol.) einnehmen, während andere, wie Alkohol, Aethylen, Chloräthyl etc., d. h. alle damals organisch genannten Körper (deren Dampfdichten freilich nicht immer bekannt waren) dem doppelten Volumen entsprechen.

Sie werden mir gestatten, dass ich hier die Darlegung der Gerhardt'schen Ansichten abbreche, um zurückzublicken, und die Gründe aufsuche, welche die Chemiker veranlasst hatten, gerade bei organischen Substanzen viervolumige Formeln zu schreiben, was doch um so mehr auffallen muss, als sowohl Berzelius wie Dumas, anfangs wenigstens, glaubten, die Atomgewichte der Verbindungen so bestimmen zu müssen, dass sie in Dampfform gleiche Volume darstellen.

In jenen Zeiten waren nur verhältnissmässig wenige Dampfdichten bekannt, und man verstiess daher in vielen Fällen gegen jene Regel, ohne es zu wissen. Eine andere sehr wesentliche Ursache lag in der allgemein verbreiteten Annahme, dass die Säure der in einem Salz mit Basis vereinigte Körper sei, oder wie man sich auch ausdrücken kann, dass die meist hypothetischen Anhydride (statt der Hydrate) als Säure betrachtet wurden. So ergab die Analyse des essigsauren Kalis bei Zugrundelegung der Berzelius'schen Atomgewichte als kleinste Formel $K . C_4 H_6 O_4$, woraus nach Abzug des Kalis KO

als Atom der Essigsäure $C_4 H_6 O_3$ blieb, welches keine weitere Theilung zuliess. Diejenigen, welche Atom und Aequivalent als identisch auffassten, mussten eine Bestätigung für die Richtigkeit der Formel in dem Umstande finden, dass diese Menge Essigsäure durch 1 Aequivalent Kali, KO, neutralisirt wird; so wurden nothwendig die Formeln aller einbasischen Säuren verdoppelt. Die Aufstellung der Theorie mehrbasischer Säuren veranlasste Liebig, die Formeln mehrerer zweibasischer Säuren zu verdoppeln, so z. B. die der Weinsäure (vergl. S. 172). Dies wirkte dann auf die Atomgrössen neutraler Körper, wie Alkohol, zusammengesetzte Aether etc., zurück; ersterem hatte man zuerst die, 2 Volumen entsprechende Formel $C_2 H_6 O$ gegeben, und Berzelius nahm, um dies zu erreichen, im Alkohol ein anderes Radical an als im Aether[45]). Liebig aber, für den der Alkohol das Hydrat des Aethers war, legte beiden die Gruppe Aethyl, $C_4 H_{10}$, zu Grunde[46]), und es traten erst jetzt die nahen chemischen Beziehungen zwischen Alkohol und Essigsäure hervor. Nun schrieb man Aethylen $C_4 H_8$, und Chloräthyl $C_4 H_{10} Cl_2$, d. h. alle Verbindungen der Aethylreihe enthielten 4 Atome Kohlenstoff. Ganz ähnliche Gründe waren die Ursachen der Verdoppelung der übrigen Formeln.

Gerhardt will dieselben, wie gesagt, halbiren; hierzu bewegen ihn neben den Volumverhältnissen noch andere Gesichtspunkte. Nach ihm bestehen nämlich die salzbildenden Metalloxyde nicht, wie bei Berzelius, aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff, sondern sie sind dem Wasser, das er jetzt $H_2 O$ schreibt, vergleichbar, und enthalten 2 Atome Metall[47]), während in den Oxydhydraten 1 Atom Metall und 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbunden ist[48]). Er ist deshalb genöthigt, die Atomgewichte der Metalle zu halbiren, setzt $K = 39$, $Na = 23$, $Ca = 20$ etc., und nennt diejenige Menge einbasischer Säure ein Aequivalent, welche bei Vertretung eines Wasserstoffs durch 39 Theile Kalium ein neutrales Salz liefert, während er die Aequivalente der zweibasischen Säuren doppelt

---

[45]) Vergl. S. 143. — [46]) Vergl. S. 145. — [47]) Vergl. auch Griffin, Chemical Recreations. — [48]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVIII, 266.

so gross annimmt[49]). Die Formel der Essigsäure wird also $C_2H_4O_2$, während die der Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, erhalten bleibt.

Dass Gerhardt trotz dieser durchdachten und vortrefflichen Bemerkungen, welche heute grösstentheils adoptirt sind, nicht auf dem Standpunkte stand, den wir einnehmen, zeigt eine Stelle seiner Abhandlung[50]), wo er glaubt, darauf hinweisen zu müssen, dass durch seine Vorschläge Atom-, Volum- und Aequivalent-Theorie zusammenfallen, was unserer Ansicht nach nicht zu erreichen ist. Erst Laurent hat 1846 die verschiedenen Begriffe von einander getrennt[51]), und dadurch die Gerhardt'schen Zahlen annehmbar gemacht; derselbe hat gezeigt, dass jene Werthe durchaus nicht äquivalent seien und deshalb diesen Namen nicht verdienten. Sie drücken, wie er hervorhebt, diejenigen Mengen aus, welche in Reaction treten und stellen daher Moleculargewichte dar.

Wenn auch Gerhardt's Bestreben dahin ging, bei den Aequivalentbestimmungen nur vergleichbare Grössen zu benutzen, so hat dies erst Laurent ausgesprochen und zum Princip erhoben. Nach ihm muss man von einem „terme de comparaison" ausgehen, und auf diesen die Formeln aller Verbindungen beziehen. Da er sich darüber klar ist, dass die in gleichen Volumen enthaltenen Mengen chemisch nicht immer denselben Effect bewirken, so legt er sich die Frage vor, ob er die Körper in Gasform, je nach dem Raume, den sie einnehmen, oder ob er ihre Aequivalente vergleichen soll. Das Letztere verwirft er der Schwierigkeit wegen, welche eine Aequivalentbestimmung bei nicht analogen Substanzen mit sich bringt, und entscheidet sich für das Erstere, d. h. er wählt die Formeln, die Molecüle, der Körper so, dass sie in Dampfform zwei Volume ($H = 1 = 1$ Vol.) darstellen. Dabei muss er freilich gewisse Ausnahmen zugeben, auf die er aufmerksam macht. So wusste man durch Bineau[52]), dass die Formeln NH_4Cl des Salmiaks und SH_2O_4 der Schwefelsäure[53])

---

[49]) Ann. de Chemie et de Phys. (3) VII, 129. — [50]) Ann. de Chimie et de Phys. (3) VII, 140. — [51]) Ibid. (3) XVIII, 266. — [52]) Ibid. (2) LXVIII, 416. — [53]) Vergl. ibid. (3) XVIII, 289.

vier Volumen entsprechen, welche Mengen trotzdem von Laurent als die Moleculargewichte ausdrückend betrachtet werden. Es lagen hier bestimmte Gründe vor, welche diese Annahmen nothwendig zu machen schienen. Der Isomorphismus des Salmiaks mit dem Chlorkalium schloss die Formel $N^{1/2}H^{2}Cl^{1/2}$ aus, die zweibasische Natur der Schwefelsäure, welche Laurent als bewiesen betrachtete, verlangte ein Moleculargewicht, im Widerspruche mit Avogadro's Hypothese. Wenn also auch diese das Hauptkriterium bei der Feststellung der Formeln war, so wurden die erhaltenen Resultate durch die chemischen Reactionen und physikalischen Eigenschaften, wie specifische Wärme, specifische Volumina, Krystallform etc. controlirt. Ferner spielte bei diesen Bestimmungen das Gesetz der paaren Atomzahlen, welches schon 1843 von Gerhardt für specielle Fälle angedeutet worden war [54]), eine wichtige Rolle. Laurent spricht dasselbe jetzt dahin aus, dass in allen Verbindungen die Summe von Wasserstoff-, Chlor-, Brom-, Stickstoff- etc. Atomen stets eine paare sein müsse. Dasselbe gewinnt namentlich dadurch an Bedeutung, weil es Laurent benutzt, um nachzuweisen, dass die Molecüle dieser von ihm Dyadides genannten Elemente [55]) aus zwei Atomen bestehen.

Durch Laurent wurden die Gerhardt'schen Ideen wesentlich geläutert; er machte dieselben dadurch allgemeiner zugänglich und verständlich, dass er ein grösseres Gewicht auf die Worte, deren er sich bediente, legte und diese durch Definitionen feststellte. Gerade hierin lag aber ein bedeutender Fortschritt, denn es wurde jetzt die Trennung von Atom, Molecül und Aequivalent wirklich durchgeführt, welche es ermöglichte, Avogadro's Hypothese 35 Jahre nach ihrer Aufstellung wieder als Grundlage eines Systems zu benutzen. Für Laurent ist das Molecül die kleinste Menge einer Substanz, deren man bedarf, um eine Verbindung zu Stande zu bringen und welche in Dampfform stets (oder doch mit wenigen Ausnahmen) das doppelte Volumen eines Atoms Wasserstoff

[54]) Ann. de Chimie et de Phys. (3) VII, 129. — [55]) Ibid. (3) XVIII, 266; vergl. auch Laurent, Méthode de Chimie, p. 77.

einnimmt. Das Atom ist die kleinste Quantität eines Elementes, welche in zusammengesetzten Körpern vorkommt, während die Aequivalente gleichwerthige Mengen analoger Substanzen bedeuten [56]).

Ich will versuchen, Ihnen die Wichtigkeit, welche diese Definitionen für die Chemie haben, dadurch anschaulich zu machen, dass ich einige der Folgerungen, welche bei den damaligen Erfahrungen daraus gezogen wurden, mittheile.

Die consequente Durchführung des Aequivalentbegriffes bestimmte Laurent und Gerhardt [57]), für manche Metalle mehrere Aequivalente anzunehmen: „Die Idee des Aequivalentes schliesst die Ansicht einer gleichartigen Function in sich; man weiss, dass ein und dasselbe Element die Rolle von zwei oder mehreren anderen spielen kann, weshalb es vorkommen muss, dass diesen verschiedenen Functionen auch verschiedene Gewichte entsprechen. Andererseits sieht man verschiedene Gewichte desselben Metalls, wie z. B. des Eisens, Kupfers, Quecksilbers etc., den Wasserstoff der Säuren ersetzen und dabei Salze bilden, welche dasselbe Metall, aber verschiedene Eigenschaften besitzen. Diese Metalle haben also dann verschiedene Aequivalente.“

Diese Idee war nicht neu [58]), da man aber niemals wirkliche Aequivalentformeln gebraucht hatte, so hatte sie keine weiteren Consequenzen gehabt. Jetzt, wo Laurent und Gerhardt diese Schreibweise einführen, erhält sie einen gewissen Werth. So suchen z. B. die Reformatoren der Chemie da Analogien zu erreichen, wo sie früher verborgen geblieben waren; die Formeln der Sesquioxyde können denen der normalen Basen ähnlich angenommen und dadurch in die Auffassung der Salze eine Einheit gebracht werden, welche bisher nicht möglich war. Bekanntlich enthält das neutrale schwefelsaure Eisenoxydul auf dieselbe Menge Schwefel $^3/_2$ mal so viel

---

[56]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVIII, 296; ferner Comptes rendus des travaux chimiques par Laurent et Gerhardt 1849, 257. — [57]) Comptes rendus des travaux chimiques par Laurent et Gerhardt 1849, p. 1 etc. — [58]) Vergl. S. 112.

Eisen als das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd; es können, wie man sich ausdrücken darf, 28 Theile Eisen des Oxydulsalzes 1 Theil Wasserstoff ersetzen, welcher auch durch $18^2/_3$ Theile der Oxydverbindungen vertreten werden kann; beide Mengen sind also mit 1 Theil Wasserstoff äquivalent. Bezeichnet man, wie Laurent und Gerhardt, mit ferrosum (Fe = 28) das Aequivalent des Eisens in den Oxydulsalzen und mit ferricum (fe = $^2/_3 . 28$) das Aequivalent in den Oxydsalzen, so werden die Formeln von schwefelsaurem Eisenoxydul $(Fe_2)\,SO_4$ und schwefelsaurem Eisenoxyd $(fe_2)\,SO_4$ mit einander vergleichbar. Aehnliches gilt für andere Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, Zinn etc.; bei diesen müssen in den Oxydul- und Oxydsalzen verschiedene Aequivalente angenommen werden, von denen das eine das doppelte Gewicht des anderen besitzt [59]).

Vollständige Analogie in der Schreibweise der Salze wird erreicht, wenn man sich auch für die Säuren der Aequivalentformeln bedient. Es wird dann z. B.:

Schwefelsaures Eisenoxydul	Kupferchlorid	Quecksilberchlorür
$SO_4\,(Fe_2)$	$Cl_2\,(Cu_2)$	$Cl_2\,(hg_2)$

Bei dieser Art der Symbolisirung verschwinden die Unterschiede zwischen ein- und mehrbasischen Säuren, und es ist gewiss ein Vortheil der Molecularformeln, dass sie diese so wichtigen Eigenthümlichkeiten hervortreten lassen. Dies haben Laurent und Gerhardt sehr richtig erkannt, namentlich war es letzterer, der mit grossem Glück versucht hat, die Trennung dieser Körperclassen durch Aufstellung neuer Kriterien mit grösserer Bestimmtheit auszuführen [60]).

Gerhardt erschien die Bildung von Doppelsalzen mit nicht isomorphen Basen nicht genügend zur Fixirung der Basicität einer Säure; er macht darauf aufmerksam, dass die

---

[59]) Laurent's Ansichten über die Art, wie man sich die Existenz mehrerer Aequivalente desselben Elementes erklären könne, finden sich in seiner „Méthode de Chimie“, p. 127. — [60]) Laurent und Gerhardt, Comptes rendus mensuels des travaux chimiques 1851, 129; Journal für praktische Chemie LIII, 460.

zwei- (und mehr-) basischen Säuren zwei (und mehr) Aether bilden können, von denen einer (oder mehrere) sauer, und einer neutral ist. Das Molecül des letzteren, wenn man dasselbe zwei Volumen entsprechend annimmt, enthält bei einbasischen Säuren einmal, bei zwei- (und mehr-) basischen Säuren zwei (und mehr) mal den Rest des Alkohols. Ferner geben die Amid- und die kurz vorher entdeckten Anilidverbindungen [61]) weitere Anhalte. Während nämlich die einbasischen Säuren nur ein Amid, ein Nitril und ein Anilid erzeugen, geben die sauren Ammoniaksalze zweibasischer Säuren durch Wasserverlust ausserdem Veranlassung zur Bildung einer Amidsäure und eines Imids, und nur sie können Anilidsäuren hervorbringen.

Schon einige Jahre früher hatte Laurent auf einen anderen Unterschied zwischen diesen Körpern hingewiesen [62]). Nach ihm gestattet bloss die Formel der zwei- und mehrbasischen Säuren die Annahme von darin vorhandenem Wasser, während in einem Molecül einer einbasischen Säure nur die Bestandtheile eines halben Molecüls Wasser vorzukommen brauchte, dieselben sind deshalb nicht im Stande, Anhydride zu bilden.

Man hat Salpetersäure $HNO_3 = (HO_{1/2}) + NO_{2\,1/2}$
während Schwefelsäure $H_2SO_4 = H_2O \quad + SO_3$ ist.

Das damals schon bekannte Unterchlorigsäureanhydrid ist für Laurent ClHO, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Chlor ersetzt ist [63]).

Sehr wichtig waren ferner Laurent's Ansichten über die Molecüle der Elemente. Es war eine Folgerung der Avoga-

---

[61]) Vergl. S. 200. — [62]) Annales de Chimie et de Phys. (3) XVIII, 266. — [63]) Durch Gerhardt's Entdeckung des Essigsäureanhydrids etc. hielt man diese Ansichten für widerlegt. Principiell sind sie es nicht; es war immerhin eine Ausdehnung des Begriffes Anhydrid, ihn auf die von Gerhardt entdeckten Körper anzuwenden. Zwischen $C_2H_4O_2$ und $C_4H_6O_3$ einerseits, und $C_4H_6O_4$ und $C_4H_4O_3$ andererseits besteht nicht vollständig dieselbe Beziehung.

dro'schen Hypothese, zu der sich Laurent bekennt[64]), die Molecüle der einfachen Körper aus mindestens zwei Atomen zusammengesetzt zu betrachten. Laurent sucht diese Ansicht durch chemische Gründe zu stützen: nach ihm kommen die sogenannten „Dyadides", wie Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, stets nur in paarer Anzahl vor, und schon diese Regel, wenn sie auch für die Molecüle der Elemente gelten soll, macht die Existenz einzelner Atome im freien Zustande unmöglich. Laurent hebt ausserdem die bekannten Wirkungen des status nascendi hervor und erklärt sie durch die Annahme, dass im Augenblick der Abscheidung der Elemente aus den Verbindungen die einzelnen Atome isolirt seien und sich daher viel leichter mit anderen Atomen vereinigen als sonst, wo man es nur mit Molecülen oder Atomgruppen zu thun hat, die erst zersetzt werden müssen, ehe Reactionen zu Stande kommen können.

Laurent und Gerhardt fanden mit ihren durchgreifenden Reformen zunächst fast keinen Anklang, im Gegentheil scheint es, als ob jetzt der Aequivalentbegriff in seiner ersten unsicheren Form mehr Anhänger gefunden habe wie früher, als ob den Chemikern Gay-Lussac's Volumgesetz weniger als je zur Basis eines Systems passend erschienen wäre, weshalb man im Allgemeinen nicht die geringste Neigung zeigte, mit Laurent eine Theilbarkeit des Molecüls der Elemente anzunehmen. Freilich fehlten noch zwingende und namentlich chemische Gründe. Laurent und Gerhardt hatten eine sehr glückliche Idee gehabt, indem sie aussprachen, dass die Formeln der Körper vergleichbare Mengen darstellen müssten; doch fehlte noch der Maassstab. Die Raumerfüllung der Gase war nur in verhältnissmässig wenigen Fällen bekannt, und selbst unter diesen waren solche, bei denen die daraus abgeleiteten Moleculargrössen unbrauchbar waren, da sie mit den chemischen Eigenschaften im Widerspruche standen oder doch zu stehen schienen. Noch

[64]) Er scheint freilich nicht zu wissen, dass Avogadro dieselbe zuerst ausgesprochen hat.

fehlte eine Reihe von Thatsachen, welche diese Ideen bestätigten und ihnen schliesslich allgemeine Anerkennung verschafften. Wir verdanken Williamson die Kenntniss derselben; dieser lehrte einen Weg, das Molecül auf chemischem Wege festzustellen, und er hat sich dadurch ein nicht hoch genug anzuschlagendes Verdienst um unsere Wissenschaft erworben. Hat er auch die Reform in der Chemie nicht angeregt, so haben doch seine Untersuchungen erst ihre Durchführung nöthig und möglich gemacht.

Elfte Vorlesung.

Gründe für die Annahme der Theilbarkeit von elementaren Molecülen. — Williamson's Feststellung der Moleculargrössen durch chemische Reactionen. — Theorie der Aetherbildung. — Verschmelzung der Radicaltheorie mit Dumas' Typen. — Substituirte Ammoniake. — Mehratomige Radicale. — Gerhardt's Typentheorie und Classification.

Oft hört man in unserer Wissenschaft behaupten, sie dürfe sich nur aus sich heraus entwickeln, der Einfluss der übrigen Disciplinen sei schädlich, wenn er nach einer anderen Richtung ausgeübt werde, als die ist, nach welcher die chemischen Thatsachen zu führen scheinen. Ich begreife ganz gut, dass man nicht, um eine bessere Uebereinstimmung mit physikalischen Gesetzen zu erlangen, eine Theorie in der Chemie wählt, welche gewissen Thatsachen widerspricht, namentlich begreife ich es vom didaktischen Standpunkte aus; dass man aber, sobald die Erscheinungen in unserer Wissenschaft es erlauben, der Harmonie mit anerkannten Naturgesetzen oder auch Theorien und Hypothesen wegen die Ansichten modificirt, halte ich für ebenso richtig und nothwendig. Es scheint mir daher zweckmässig, jetzt, wo wir in der Entwicklungsgeschichte inmitten einer durchgreifenden Reform angelangt sind, Ihnen einige der nicht ausschliesslich chemischen Gründe vorzuführen, welche zu Gunsten des Laurent-Gerhardt'schen Systems sprechen. Ich beschränke mich dabei auf Thatsachen, welche die Theilbarkeit des Molecüls von

Elementen zu fordern scheinen, weil gerade diese Hypothese, nachdem sie schon wiederholt ausgesprochen worden war, noch immer keinen Anklang fand.

Unter den für die Chemie gewiss sehr werthvollen Resultaten, welche Favre und Silbermann 1846 in ihrer Arbeit über Verbrennungswärmen[1]) niederlegten, befindet sich ein sehr eigenthümliches Factum, das hier angeführt zu werden verdient. Beim Verbrennen von Kohle in Sauerstoffgas entsteht nämlich weniger Wärme, als bei Anwendung von Stickoxydulgas. Favre und Silbermann glaubten diese sehr auffallende Thatsache nur durch die Hypothese erklären zu können, dass in beiden Fällen neben der Kohlensäurebildung eine Zersetzung vor sich gehe, d. h. eine Trennung vorher verbundener Atome; danach müssen also auch in den frei vorkommenden Sauerstoffgaspartikeln mehrere (zwei) Atome angenommen werden, und die zu ihrer Zersetzung verbrauchte Wärmemenge muss grösser sein als die, welche zur Abscheidung des Sauerstoffs vom Stickstoff absorbirt wird.

Brodie kommt durch eine, auf chemische Verbindung und Zersetzung sich beziehende Hypothese zu der Theilbarkeit des Wasserstoff- und Sauerstoffmolecüls[2]). Ihm erscheint der Gegensatz, der nach den damals herrschenden Ansichten zwischen der Bildung von Verbindungen und der Abscheidung von Elementen besteht, nicht in der Natur begründet. Für ihn ist jede Verbindung nur die Folge einer Zersetzung, so wie diese nur durch neue Verbindungen veranlasst sein kann. Die Richtigkeit dieses Gedankens wird an verschiedenen Beispielen zu beweisen gesucht, wobei gewisse Zeichen und Ausdrücke eingeführt werden, welche den Gegensatz (allgemeiner das Verhältniss) der sich verbindenden Atome anschaulich machen sollen. Nach Brodie besteht zwischen diesen eine Beziehung (Polarität) derart, dass das eine dem anderen gegenüber als positiv oder negativ bezeichnet wird. Diese Beziehung, welche von Brodie auch chemische Differenz genannt wird, hängt von der Beschaffenheit

---

[1]) Comptes rendus XXIII, 200. — [2]) Philos. Trans. 1850, II, 759.

aller derjenigen Partikeln ab, mit denen das betreffende Atom derzeit verbunden ist.

Zum besseren Verständniss lasse ich einige der von Brodie angegebenen Belege folgen: Silber verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff, während Chlorsilber durch Kochen mit Kali unter Silberoxydbildung zerlegt wird. Dies rührt nach Brodie daher, dass erst durch die Verbindung mit Chlor resp. Kalium, Silber und Sauerstoff die zur Verbindung nöthige Polarität erhalten. Er schreibt:

$$\overset{+}{Ag}\overset{-}{Cl} + \overset{+}{K}\overset{-}{O} = Ag\,O + K\,Cl^{3)}.$$

Nach Faraday[4]) wird ganz trockner kohlensaurer Kalk selbst bei den höchsten Temperaturen nicht zersetzt, während bei Gegenwart von Wasser die Zerlegung sofort beginnt, ebenso soll nach Millon[5]) Schwefelsäureanhydrid über Kaliumoxyd destillirt werden können, und die Salzbildung erst bei Zusatz von Wasser beginnen. Brodie schreibt:

$$\overset{+}{K}\overset{-}{O} + \overset{+}{H}S\overset{-}{O_4} = H\,O + K\,S\,O_4.$$

Besonders hier erkennt man deutlich, warum Brodie glaubt, dass die Verbindung stets von einer Zersetzung begleitet ist, während das vorhergehende Beispiel auch den umgekehrten Satz zu rechtfertigen scheint. Damit ist aber die Existenz freier elementarer Atome unverträglich, weshalb Brodie nachzuweisen bemüht ist, dass dieselben stets in Paaren auftreten und sich dann unter einander verbinden. Das schlagendste der von ihm angeführten Beispiele ist die Wasserstoffentwicklung, welche bei der Behandlung des von Wurtz entdeckten Kupferwasserstoffs[6]) mit Salzäure entsteht:

$$\overset{+}{Cu_2}\overset{-}{H} + \overset{+}{H}\overset{-}{Cl} = \overset{+}{Cu_2}\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H}\overset{-}{H}.$$

Dass eine solche durch Behandlung des Metalls mit der Säure nicht beobachtet wird, soll daher rühren, dass dem

---

[3]) H = 1, O = 8, K = 39, Ag = 108, C = 6 etc. — [4]) Die Angabe ist jetzt als falsch nachgewiesen, vgl. Gay-Lussac, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII, 219. — [5]) Diese von Brodie citirte Thatsache habe ich in Millon's Abhandlungen nicht finden können. — [6]) Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 256.

Wasserstoff in der Salzsäure stets dieselbe Art von Polarität zukommt und die Affinität des Kupfers für das Chlor nicht genügt, die Salzsäure zu zerlegen[7]).

So erklärt sich auch die Bildung von Stickstoff durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammoniak:

$$\overset{+}{N}\overset{-}{O}_4\overset{+}{H}_4\overset{-}{N} = 4HO + \overset{+}{N}\overset{-}{N}.$$

Ganz besonders eignet sich diese Betrachtungsweise zur Erklärung der damals theilweise schon gekannten und hauptsächlich durch Brodie selbst studirten Reductionen mittelst Wasserstoffsuperoxyd[8]). Das Auftreten von Sauerstoffgas ist ihm eine Folge der verschiedenen Polaritäten, welche dieses Element in den zwei Oxyden besitzt:

Man hat z. B. $\overset{+}{H}\overset{-}{O}\overset{+}{O} + \overset{-}{Ag}_{1/2}\overset{+}{Ag}_{1/2}\overset{-}{O} = HO + \overset{+}{O}\overset{-}{O} + Ag.$

Aehnlich soll die Reduction des übermangansauren und des bichromsauren Kalis verlaufen. Immer werden zwei Atome gleichzeitig in Freiheit gesetzt, die sich in Folge ihrer chemischen Differenz mit einander verbinden[9]).

Auch die Entdeckung des Ozons durch Schönbein[10]), die Erkenung seiner Natur als isomere Modification des Sauerstoffs[11]), besonders der Nachweis, dass es verdichteter Sauerstoff ist, wie dies von Andrews und Tait[12]) auf Grund sehr interessanter Versuche zuerst behauptet, namentlich aber durch Soret nachgewiesen wurde[13]), finden nur durch die Hypothese von der Theilbarkeit der elementaren Molecüle eine Erklärung. Hat das Ozon, wie dies aus Soret's Untersuchungen

---

[7]) Vergl. Wurtz, Leçons sur quelques points de philosophie chimique p. 64. — [8]) Phil. Trans. 1850, II. Abthl. 759. — [9]) Vergl. auch die Erklärung, welche Wurtz von der Thatsache giebt, dass die Verbindung des Stickstoffs und Sauerstoffs viel leichter bei Gegenwart von Wasserstoff vor sich geht (Wurtz, Leçons p. 65). — [10]) Pogg. Ann. der Phys. und Chem. L, 616; LIX, 240; LXIII, 250; LXV, 69, 161, 190 etc.; vergl. „Ueber das Ozon", Basel 1844. — [11]) Archives des sciences phys. et natur., Genève XII, 315; XVII, 61; XVIII, 153. — [12]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 128; CXII, 185; Annales de Chim. et de Phys. (3) LII, 333, und LXII, 101. — [13]) Ann. der Chem. und Pharm. CXXXVIII, 145; Supplementband V, 148.

hervorgeht, das $1\frac{1}{2}$fache specifische Gewicht des Sauerstoffs, so müssen die kleinsten Partikeln dieses letzteren Gases mindestens 2 Atome enthalten, während die des Ozons aus 3 Atomen bestehen. Ist aber diese Annahme für den Sauerstoff zugegeben, so kann sie für die anderen Elemente nicht wohl umgangen werden. Die verschiedenen Dampfdichten, welche für den Schwefel gefunden wurden[14]), können nur so erklärt werden, dass das Molecül bei niedriger Temperatur aus dreimal so vielen Atomen besteht, als bei sehr hoher Temperatur.

Es ist gewiss nicht ohne Interesse, dass Clausius im Jahre 1857 durch die mechanische Wärmetheorie auf eine Theilbarkeit des physikalischen Molecüls geführt wurde[15]). Da nach dieser Theorie die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung gleicher Volume zweier Gase bei gleichem Druck der absoluten Temperatur proportional ist, so schloss Clausius, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der einzelnen Molecüle aller Gase bei gleichen Temperaturen dieselbe sei, was die Erfüllung der Avogadro'schen Hypothese voraussetzt.

Die Zahl der Thatsachen, welche zu Gunsten derselben sprechen und den verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaft angehören, liesse sich noch vermehren; ich beschränke mich auf die Angaben dieser und gehe zu chemischen Gründen über, welche schliesslich doch allein die Anerkennung der Hypothese zur Folge hatten. Unter diesen nehmen die Versuche, welche jetzt ausgeführt wurden und zu dem Begriff des chemischen Molecüls führten, entschieden die erste Stelle ein. Ich will nicht behaupten, dass dieser Begriff bisher nicht vorhanden war; er trat nur jetzt in einer viel bestimmteren Form auf. Diese Behauptung wird wohl dadurch gerechtfertigt, dass ich die Thatsachen und Hypothesen, welche vor Williamson bestanden und einen Einfluss auf die

---

[14]) Siehe Dumas: Annales de Chim. et de Phys. (2) L, 170, und Deville und Troost, Comptes rendus XLIX, 239. — [15]) Poggendorff, Ann. der Phys. und Chem. C, 353.

Bestimmung der Moleculargrösse mittelst chemischer Mittel übten, hier zusammenstelle.

Die atomistische Theorie gab dazu den ersten Anhalt; es musste doch die Formel jeder Verbindung durch ganze Multiplen der Atomgewichte ausdrückbar sein, was freilich, so lange diese nicht mit Sicherheit bestimmt waren, keine zwingenden Consequenzen hatte, da man im Nothfalle auch das Atomgewicht eines Bestandtheils verändern konnte. Unbestreitbar war aber bei einer auch nur einigermaassen consequenten Durchführung der Atomistik ein gewisser Zusammenhang zwischen den verschiedenen Formeln vorhanden. Eine solche Beziehung wurde namentlich durch Laurent und Gerhardt bei organischen Verbindungen in höherem Maasse erreicht. Mir scheint aus der Kerntheorie hervorzugehen, dass Laurent die Anzahl der Kohlenstoffatome im Radical so lange unverändert annahm[16]), bis Kohlenstoff in irgend einer Form austrat; Gerhardt hat diese Regel, welche freilich nicht immer richtig ist (z. B. bei der Bildung polymerer Körper), zuerst klar ausgeprochen[17]), und Sie werden mir zugeben, dass durch dieselbe die Moleculargewichte ganzer Reihen von Verbindungen durch die Kenntniss dieser Grössen bei einigen Körpern gegeben waren. Das sogenannte Gesetz der paaren Atomzahlen gab ein weiteres Kriterium für die kleinste Formel; vielfach haben Laurent und Gerhardt dadurch Veranlassung gefunden, früher angenommene Formeln zu ändern.

Einen sehr bedeutenden und fördernden Einfluss übte der Begriff der mehrbasischen Säuren auf die Feststellung der Formel aus, wie sich ja auch Liebig, der denselben zuerst bestimmt auffasste, veranlasst sah, das Atomgewicht der Weinsäure zu verdoppeln[18]), um der chemischen Natur dieser Substanz Genüge zu thun. Für eine Classe von Körpern, für die Säuren, war die Erkenntniss der Kriterien für Polybasicität, welche wir Liebig, Laurent und Gerhardt verdanken,

---

[16]) Vergl. p. 155. — [17]) Journ. für praktische Chemie XXVII, 439. — [18]) Ann. der Chem. und Pharm. XXVI, 154.

von eben so grosser Tragweite, wie die späteren Versuche Williamson's für andere Gruppen von Verbindungen.

Die Substitutionserscheinungen trugen dazu bei, die Molecüle verschiedener Verbindungen mit einander vergleichen zu können, wie solches leicht begreiflich ist: oft musste man die Formel eines Körpers verdoppeln oder verdreifachen, um nicht in den aus ihm durch Einwirkung von Chlor etc. entstehenden Producten Theile von Atomen annehmen zu müssen. Bindend wurden diese Thatsachen erst durch die gleichzeitig von Dumas eingeführten unitaren Anschauungen und durch die oben angeführte Gerhardt'sche Regel. Für die Gegner dieser Ansichten war dem nicht so, wie ich Ihnen durch ein Beispiel beweisen werde. Durch Behandlung von Cyanäthyl mit Kalium gewannen Kolbe und Frankland 1848 das Methyl, dem sie die Formel C_2H_3 ($C = 6$) beilegten[19]), und das sie der Einwirkung des Chlors unterwarfen, um es eventuell in Methylchlorür zu verwandeln. Statt dessen erhielten sie eine Verbindung von der Zusammensetzung des Chloräthyls, welche aber, statt wie dieses bei $+12^0$ flüssig zu werden, noch bei -18^0 gasförmig blieb. Sie betrachteten dieselbe mit dem Chloräthyl isomer und formulirten sie $C_2H_3 \cdot C_2\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{Cl}$, als eine gepaarte Verbindung des Methyls mit einem anderen Atom Methyl, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten ist. Für Kolbe und Frankland war also die Existenz des ersten Substitutionsproductes C_4H_5Cl kein Grund, dem Stammkohlenwasserstoff die Formel C_4H_6 beizulegen. Laurent war anderer Ansicht. Er hatte schon vor der Isolirung der Alkoholradicale für diese, falls sie gefunden würden, die heute angenommenen Formeln vorgeschlagen[20]). Später, nachdem Kolbe in der Elektrolyse der Fettsäuren eine allgemeine Methode zu ihrer Darstellung entdeckt hatte[21]), kommen Laurent und Gerhardt ausführlich auf diese Ansicht zurück und bezeichnen die Alkoholradi-

---

[19]) Ann. der Chem. u. Pharm. LXV, 279. — [20]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVIII, 283. — [21]) Ann. Chem. Pharm. LXIX, 257.

cale als Homologe des Grubengases[22]). A. W. Hofmann schliesst sich ihnen an, wenn er auch die Möglichkeit einer Isomerie zwischen den Radicalen und den Grubengashomologen offen lässt[23]). Anders Frankland, der für die Radicale die 2 Volumen entsprechenden Formeln den 4-volumigen gegenüber vertheidigt und nach wie vor Methyl als C_2H_3, Aethylwasserstoff C_4H_6 formulirt[23a]).

Für Laurent, Gerhardt und Hofmann war eben der Begriff des chemischen Molecüls zugänglicher; sie versuchen den Gegnern ihre Ideen in dieser Beziehung deutlich zu machen, doch scheint es ihnen nicht gelungen zu sein, jene zu überzeugen. Noch fehlten sprechende Versuche. Gerhardt hatte Hunderte von Beispielen nöthig, um zu zeigen, dass H_4O_2 und nicht H_2O den Formeln N_2H_6 und H_2Cl_2 entspricht. Schwerfällig ist auch der Nachweis Laurent's in Bezug auf die Verdoppelung der Moleculargewichte von Wasserstoff, Chlor etc. Trotzdem ist nicht zu leugnen, dass diese Chemiker damals schon die richtigen Grundanschauungen hatten, und ich zweifle nicht, dass auch sie aus den Thatsachen, welche von Williamson jetzt entdeckt und so vortrefflich ausgebeutet wurden, die für unsere Wissenschaft so fruchtbaren Consequenzen hätten ziehen können.

Durch Einwirkung von Kaliumäthylat auf Jodäthyl hatte Williamson gehofft, die Synthese eines Alkohols ausführen zu können[24]); Aethyl sollte an die Stelle von Kalium treten und so äthylirter Aethylalkohol entstehen, eine Voraussetzung, die vollständig im Geiste der Zeit lag. Wurtz hatte kurz vorher[25]) das Aethylamin entdeckt, das er als ein substituirtes Ammoniak auffasste, welche Ansicht durch die von Hofmann gefundene interessante Bildungsweise dieser Substanz und vieler ähnlicher Körper[26]) bestätigt wurde. Frankland versuchte bereits mit dem von ihm dargestellten Zinkäthyl[27]) die Einführung

---

[22]) Comptes rend. mensuels des travaux chim. 1850. — [23]) Ann. Chem. Pharm. LXXVII, 161. — [23a]) Ibid. 221. — [24]) Ibid. 37. — [25]) Comptes rendus XXVIII, 244. — [26]) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 129 etc. — [27]) Ibid. LXXI, 213; LXXXV, 329.

von Alkoholradicalen in organische Körper[28]). Allein Williamson's Versuch gab unerwartete Resultate; statt eines Alkohols erhielt er Aether. Er versteht aber, seine Ideen, die nach einer ganz anderen Richtung gelenkt waren, den Resultaten anzupassen und erkennt sofort die volle Wichtigkeit seines Versuchs. Er erklärt die Bildung des Aethers unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen, dann aber auch die Aetherbildung überhaupt und beweist die Richtigkeit seiner Auffassung durch eine Reihe glänzender Experimente.

Man war damals über die Formel von Alkohol und Aether verschiedener Ansicht. Liebig's Aethyltheorie zufolge hatte man ziemlich allgemein Alkohol $C_4 H_{12} O_2$ und Aether $C_4 H_{10} O$ ($C = 12$, $O = 16$) geschrieben; jetzt hatte man vielfach mit den Atomgewichten die Formeln halbirt; Alkohol wurde $C_4 H_6 O_2$ und Aether $C_4 H_5 O$ ($C = 6$, $O = 8$), während Gerhardt diesen Körpern die Symbole $C_2 H_6 O$ und $C_4 H_{10} O$ ($C = 12$, $O = 16$) zulegte. Laurent hatte ausserdem schon 1846 darauf aufmerksam gemacht[29]), dass Alkohol und Aether, ebenso wie Kaliumoxyd und Kalihydrat vom Wasser ableitbar seien[30]). Er schrieb:

HHO	EtHO	EtEtO	KHO	KKO.
Wasser	Alkohol	Aether	Kalihydrat	Kaliumoxyd

Williamson sah ein, dass nur die letzte Auffassung mit seinem Versuch übereinstimmte. Die Gleichung, welche die von ihm entdeckte Reaction ausdrückte, formulirte er:

$$C_2 \frac{H_5}{K} O + C_2 H_5 J = \frac{C_2 H_5}{C_2 H_5} O + KJ \quad (C = 12).$$

Um die gegnerische Ansicht zu bekämpfen, nach der man hätte schreiben müssen:

$$C_4 H_5 O . KO + C_4 H_5 J = 2 (C_4 H_5 O) + KJ \quad (C = 6)$$

und bei welcher man voraussetzte, dass das Kaliumalkoholat eine Verbindung von Kali mit Aether sei, aus der sich bei der Zersetzung der letztere abschied, während gleichzeitig ein zweites „Atom“ derselben Substanz aus Jodäthyl entstand, führte

28) Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV, 354. — 29) Annales de Chim. et de Phys. (3) XVIII, 266. — 30) Griffin beansprucht die Priorität der Ansicht, wonach die Alkalien Wasser enthalten, siehe Griffin, Radical Theory.

Williamson die Reaction mit Jodmethyl aus. Er erwartete einen Methyläthyläther zu erhalten, während der zuletzt angeführten Auffassung gemäss ein Gemenge von Methyl- und Aethyläther entstehen musste. Der Versuch war demnach entscheidend und rechtfertigte Williamson's Hypothese; sowohl bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Kaliumäthylat, wie von Jodäthyl auf Kaliummethylat entstand der sogenannte gemischte Methyläthyläther:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ K \end{matrix} O + JCH_3 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C\,H_3 \end{matrix} O + JK$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ K \end{matrix} O + JC_2H_5 = \begin{matrix} C\,H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} O + JK.$$

Diese Versuche waren für Williamson ein Beweis, dass der Aether aus dem Alkohol durch Vertretung eines Atoms Wasserstoff durch Aethyl entsteht, dass er also im Molecül mehr Kohlenstoffatome enthält, als der Alkohol. Die Entstehung der gemischten Aether war für ihn ein Grund, jede andere Ansicht auszuschliessen.

Es handelte sich jetzt darum, auch die Entstehung des Aethers unter bekannten Umständen, namentlich durch Behandlung von Alkohol mit Schwefelsäure, zu erklären, und auch diese Frage findet ihre Lösung durch Williamson, nachdem man sich schon Jahrzehnte mit derselben beschäftigt hatte. Anfangs hatte man die Aetherbildung durch die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure erklärt [31]). Diese Ansicht vertrug sich sehr gut mit Dumas' Aetherintheorie. Hennel, obgleich Anhänger derselben, hielt diese Auffassung mit der Bildung der Weinschwefelsäure, welche er beobachtete, nicht vereinbar [32]); auch war sie im Widerspruch mit der Thatsache, dass Wasser gleichzeitig mit Aether überdestillirt. Namentlich war es Liebig, der eine neue Theorie der Aetherbildung durch mannigfaltige Versuche begründete [33]). Derselbe wies nach,

---

31) Vergl. besonders Fourcroy und Vauquelin; Scherer, Journal VI, 436; ferner Gay-Lussac, Annales de Chim. XCV, 311, und Annales de Chim. et de Phys. II, 98. — 32) Annales de Chim. et de Phys. XLIX, 190. — 33) Annalen der Chem. u. Pharm. IX, 31; XIII, 27; XXIII, 31.

dass die Entstehung der Aethylschwefelsäure der Entstehung von Aether vorangeht, und nach ihm entzieht die Schwefelsäure dem Alkohol nicht Wasser, sondern Aether, der sich mit der Schwefelsäure vereinigt. Die Aethylschwefelsäure wurde ja damals als Verbindung dieser beiden Körper angesehen, als ein saures Salz des Aethyloxyds.

Es war Aethylschwefelsäure $= C_4 H_{10} O + 2 SO_3 + H_2 O$
$(C = 12,\ O = 16,\ S = 32)$.

Nach Liebig's Versuchen spaltet sich die Aethylschwefelsäure zwischen 127° und 140° in Aether und Schwefelsäure. Die auffallende Erscheinung, dass ein Körper bei derselben Operation entsteht und sich zersetzt, erklärte Liebig durch die Annahme, dass die Bildung nur an den Stellen vor sich ging, wo der Alkohol zutropfte, also die Temperatur bis auf den Siedepunkt dieses Körpers abgekühlt war. Der Aetherbildungsprocess beruhte also nach Liebig auf einer Verbindung der Schwefelsäure mit dem Aether des Alkohols, welche Verbindung an höher erhitzten Stellen der Flüssigkeit in die Bestandtheile zerlegt wird; es destillirt dann der Aether über und mit ihm verdampft das Wasser, welches bei der Entstehung der Aethersäure abgeschieden wird.

Dieser Theorie gegenüber stellte Berzelius[34]) eine andere Ansicht auf, welche besonders durch Mitscherlich vertreten und ausgeführt wurde[35]). Dieser zufolge wirkt die Schwefelsäure durch Contact; sie nimmt keinen Theil an der Reaction; durch katalytische Kraft zerlegt sie den Alkohol in Aether und Schwefelsäure. Dieses war ein Ausdruck der Thatsachen durch besonders gewählte Worte, der aber nicht wohl eine Erklärung genannt werden kann. Eine solche war in Liebig's Hypothese enthalten, welche ziemlich allgemein angenommen und erst bezweifelt wurde, nachdem Graham 1850 nachgewiesen hatte[36]), dass Alkohol und Aethylschwefelsäure zur

---

[34]) Berzelius' Jahresbericht XV, 245. — [35]) Poggendorff, Annalen der Phys. und Chem. LIII, 95; LV, 209. — [36]) Annalen der Chemie und Pharm. LXXV, 108; vergl. Journal de pharm. (3) XVIII, 30.

Aetherbildung nothwendig sind, dass letztere aber allein selbst beim Erhitzen auf 143° keinen Aether erzeugt, sondern sich bei Gegenwart von Wasser in Alkohol und Schwefelsäure zerlegt.

Diese Thatsache weiss Williamson sehr gut zu verwenden; sie wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}SO_4} + \underset{\text{Alkohol}}{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}SO_4} + \underset{\text{Aether}}{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}O},$$

während die Bildung der Aethersäure folgender Gleichung entspricht:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}SO_4 + \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}O = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}O + \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}SO_4.$$

Wird dieselbe von rechts nach links gelesen, so ist sie eine Interpretation des Graham'schen Versuchs, der Zersetzung der Aethylschwefelsäure durch Wasser in Alkohol und Schwefelsäure. Dass beim Erhitzen von Aethylschwefelsäure kein Aether entsteht, war verständlich, sobald man die verdoppelte Formel des Aethers zugab.

Williamson aber, nicht zufrieden, die Richtigkeit seiner Anschauungen durch die Uebereinstimmung mit den bekannten Thatsachen gezeigt zu haben, erfindet neue Experimente, um dieselben zu prüfen[37]. Der eingeschlagene Weg ist der gleiche wie früher: er wählt die zwei auf einander einwirkenden Körper aus Gruppen mit verschiedener Anzahl von Kohlenstoffatomen, lässt also jetzt Aethylschwefelsäure auf Amylalkohol reagiren, was ihm den erwarteten Aethylamyläther liefert:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}SO_4 + \begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}O = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}SO_4 + \begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}O.$$

Er studirt ausserdem die Einwirkung von Schwefelsäure auf Gemische von Aethyl- und Amylalkohol, wobei er die Bildung von drei Aethern nachweisen kann; von Aethyl-, Amyl- und Aethylamyläther. In diesen Reactionen findet er „die beste Auskunft für die Art, wie die Schwefelsäure bei der Bildung

[37]) Annalen der Chemie und Pharm. LXXXI, 73.

von gewöhnlichem Aether wirkt. Es entsteht Essigäther ebenso aus Essigsäure, wie Aether aus Alkohol durch Vertretung eines Atoms Wasserstoff durch Aethyl. Und wenn man eine Säure so definirt, dass sie einen durch Metalle oder Radicale vertretbaren Wasserstoff enthält, so kann der Alkohol hinsichtlich dieser Reactionen wie eine Substanz betrachtet werden, die sich wie eine Säure verhält."

Eine weitere Consequenz von Williamson's Versuchen war die Feststellung der Moleculargrösse der Essigsäure; diese entsteht nach ihm aus Alkohol durch Vertretung von zwei Wasserstoffatomen des Aethyls durch ein Atom Sauerstoff; es wird durch Oxydation das Radical C_2H_5 Aethyl in C_2H_3O Othyl übergeführt. Jetzt wird die Essigsäure als Wasser aufgefasst, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Othyl vertreten ist. Damit schien die von Kane festgestellte Formel des Acetons[38], $C_6H_{12}O_2$, nicht in Uebereinstimmung; sie war übrigens schon halbirt worden, und Williamson suchte das Entstehen dieses Körpers bei der Destillation von essigsauren Salzen durch die Gleichung zu erklären:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix} O = \begin{matrix} CO \, . \, KO \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix} .$$

Nach ihm wird also bei der Reaction das Kaliumperoxyd durch ein Methyl aus dem Othyl vertreten. Auch hier controlirt er sich durch Anwendung der schon erwähnten Methode. Er destillirt Gemenge von essigsaurem und valeriansaurem Salze, wodurch er gemischte Acetone erhält:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C_5H_9O \\ K \end{matrix} O = \begin{matrix} COKO \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C_5H_9O \\ CH_3 \end{matrix} .$$

Diese für die Chemie so fruchtbare Abhandlung schliesst Williamson mit den Worten: „Die hier angewendete Methode, die rationelle Constitution der Körper durch Vergleichung mit Wasser festzustellen, scheint mir grosser Ausdehnung fähig zu sein, und ich stehe nicht an zu sagen, dass ihre Einführung durch Vereinfachung unserer Ansichten und durch Feststellung

---

[38]) Annalen der Chemie und Pharm. XXII, 278.

eines gemeinsamen Vergleichungspunktes zur Beurtheilung chemischer Reactionen nützen wird.“

Der „*terme de comparaison*“, den schon Laurent vergeblich gesucht hatte, war also jetzt gefunden; man musste sich die Körper aus dem Wasser entstehend denken, wie denn auch Williamson dieses 1851 in seiner berühmten Abhandlung über Salze[39]) als Typus für alle Verbindungen vorschlägt. Seine Methode der Feststellung von Moleculargrössen ist eine rein chemische; er denkt sich die Körper aus dem Wasser durch Vertretung von ein oder zwei Wasserstoffatomen entstanden. Indem er seine Ansichten an den schon bekannten Thatsachen und durch neue Versuche prüft, erhalten dieselben, ich möchte fast sagen, zwingende Berechtigung. Dabei sind seine Experimente nicht willkürlich gewählt, sondern sie sind stets durch dieselbe Art logischer Schlussfolgerung hervorgerufen. Er hat den denkenden Chemikern ein Mittel an die Hand gegeben, die Moleculargrössen der Körper auf chemischem Wege zu bestimmen. Von welch allgemeiner Anwendbarkeit die von ihm entdeckte Methode ist, zeigen uns die schönen Versuche von Gerhardt, den sie zu der Darstellung der gemischten Anhydride führt[40]), und von Wurtz, der sie mit gleichem Erfolge zur Feststellung der Formeln der Alkoholradicale benutzt[41]). Auch die Art, wie Friedel und Crafts[42]) die Moleculargrösse des Kieselsäureäthers bestimmt haben, beruht auf einem Ideengang, welcher den Chemikern erst nach dem Bekanntwerden der Williamson'schen Untersuchungen klar wurde.

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass Chancel nur wenige Monate nach Williamson's Publication, am 7. October 1850, eine Abhandlung veröffentlichte[43]), in welcher er durch ähnliche Experimente wie dieser zu denselben Resultaten gelangte. Chancel destillirt äthylschwefelsaures Kalium mit

---

39) Journal of the chemical Society IV, 350. — 40) Annales de Chimie et de Phys. (3) XXXVII, 332; Annalen der Chemie u. Pharm LXXXII, 127; LXXXIII, 112; LXXXVII, 57 und 149. — 41) Annalen der Chemie und Pharm. XCVI, 364. — 42) Annales de Chim. et de Phys. (4) t. IX. — 43) Comptes rendus XXXI, 521.

Kalium-Aethylat und -Methylat, und erhält so den Aethyl- und den Aethylmethyläther. Ihm eigenthümlich ist die Art, das Moleculargewicht der zweibasischen Säuren festzustellen, obgleich sie im Princip mit Williamson's Methode zusammenfällt. Chancel stellt durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit methylkohlensaurem oder methyloxalsaurem Kali die Aethylmethyläther der Kohlensäure und Oxalsäure dar. Die Reactionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$CO_3 \begin{pmatrix} H \\ CH_2 \end{pmatrix} K + SO_4 \begin{pmatrix} H \\ C_2H_4 \end{pmatrix} K = CO_3 \begin{pmatrix} H \\ CH_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ C_2H_4 \end{pmatrix} + SO_4K_2$$

$$C_2O_4 \begin{pmatrix} H \\ CH_2 \end{pmatrix} K + SO_4 \begin{pmatrix} H \\ C_2H_4 \end{pmatrix} K = C_2O_4 \begin{pmatrix} H \\ CH_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ C_2H_4 \end{pmatrix} + SO_4K_2.$$

Williamson's und Chancel's Versuche waren von der grössten Bedeutung für die Entwicklung der Wissenschaft, denn unsere heutigen Ansichten beruhen auf dem Begriff des chemischen Molecüls. Leider ist es nicht immer möglich, dieses mit derselben Schärfe festzustellen, wie in den oben betrachteten Fällen. Es hat sich aber herausgestellt, dass mit wenigen Ausnahmen, auf die wir später zurückkommen werden, das chemische Molecül übereinstimmt mit der aus dem Volum bestimmten, bei Zugrundelegung der Avogadro'schen Hypothese gefolgerten Moleculargrösse. Dies führte zur Annahme der allgemeinen Identität von physikalischem und chemischem Molecül, wodurch ein neues und fast immer ausreichendes Mittel zur Erkenntniss der so wichtigen Moleculargrössen gegeben ist.

Allein auch nach anderer Richtung übten Williamson's Versuche und Anschauungen einen Einfluss aus; ich meine in Bezug auf die Ansichten über die Constitution der Verbindungen. Es ward jetzt eine Verschmelzung der neueren Radical- oder Resttheorie mit Dumas' Typentheorie angebahnt, aus welcher die Gerhardt'sche Typentheorie entstand. Freilich waren bei dieser Entwicklung auch die Arbeiten anderer Gelehrten von mindestens ebenso grosser Bedeutung, besonders da sie theilweise schon früher ausgeführt worden waren. Diese wollen wir daher jetzt näher ins Auge fassen.

Wurtz erhielt 1849 bei der Behandlung von Cyansäureäther, Cyanursäureäther und den von ihm aus diesen dargestellten substituirten Harnstoffen mit Kali Basen, dem Ammoniak äusserst ähnlich, welche ihr Entdecker mit diesem verglich, indem er sie als Ammoniak auffasste, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die Radicale Methyl, Aethyl, Amyl etc. vertreten ist[44]). Es lag in dieser Anschauung ein wesentlicher Fortschritt, es war der erste erfolgreiche Versuch, in die Typen Radicale einzuführen[45]). Dass Liebig schon 1839 eine ähnliche Auffassung für die damals noch hypothetischen Körper aussprach[46]), beweist wohl dessen genialen Forscherblick, kann aber Wurtz' Verdienst nicht beeinträchtigen.

Durch Hofmann's Methode der Darstellung dieser künstlichen Basen[47]) erhielten Wurtz' Ansichten über die Constitution dieser Körper eine wesentliche Stütze. Es gelang dem Ersteren, durch Behandlung der Alkoholjodüre mit Ammoniak die Radicale in dieses einzuführen, und seine Versuche haben eine um so grössere Bedeutung, als er auch secundäre, tertiäre und schliesslich vom Chlorammonium und Ammoniumoxydhydrat ableitbare Verbindungen darstellen lehrte.

Man hat
$$NH_3 + JC_2H_5 = N\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}, HJ$$

$$N\begin{matrix}H_2\\C_2H_5\end{matrix} + JCH_3 = N\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\H\end{matrix}, HJ$$

$$N\begin{matrix}H\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix} + JC_5H_{11} = N\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}, HJ$$

$$N\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix} + JC_2H_5 = N\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix} J$$

---

[44]) Comptes rendus XXVIII, 224, 323; XXIX, 169, 186; Ann. der Chemie und Pharm. LXXI, 330. — [45]) Vergl. übrigens Laurent, Annales de Chim. et de Phys. XVII, 266. — [46]) Handwörterbuch d. Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler, I, 698. — [47]) Ann. der Chemie und Pharm. LXVI, 129; LXVII, 61 u. 129; LXX, 129; LXXIII, 180; LXXIV, 1, 33, 117; LXXV, 356; LXXVIII, 253; LXXIX, 11.

$$N \begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ C\,H_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix} J + AgHO = AgJ + N \begin{matrix} H \\ (C_2H_5)_2 \\ C\,H_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix} O.$$

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass Paul Thénard schon 1845 die organischen Phosphorverbindungen entdeckt hatte[48]), dass diese aber ihre richtige Interpretation jetzt erst erhielten[49]).

Von anderen, im Anfange der fünfziger Jahre ausgeführten Untersuchungen, welche zur Aufstellung der neueren Typentheorie beitrugen, erwähne ich noch die Entdeckung der Säurechloride durch Cahours[50]), der Anhydride einbasischer organischer Säuren durch Gerhardt, Williamson's Arbeiten über zweibasische Säuren und schliesslich die Darstellung der Säureamide von Gerhardt und Chiozza[51]).

Gerhardt hatte sofort die Tragweite der Williamson'schen Untersuchungen verstanden; er konnte in denselben nur eine Bestätigung der von ihm und Laurent schon früher vertretenen, aber niemals mit dieser Schärfe ausgesprochenen Ansichten erkennen[52]). Er sah ein, dass sich Williamson's Reaction der Aetherbildung auch auf die einbasischen Säuren anwenden lasse, und dass man auf diese Weise die Oxyde oder Anhydride derselben erhalten müsse[53]). Der Versuch gelang, und so war es denn Gerhardt, der ebenso wie Laurent die Existenz der Anhydride einbasischer Säuren geläugnet hatte, vorbehalten, diese Ansicht durch seine eigene Untersuchung zu widerlegen; freilich hatte er früher nur die Unmöglichkeit ausgesprochen, einem Molecül Säure ein Molecül Wasser zu entziehen, und dieser Satz blieb bestehen. Gerade er zeigte, dass stets zwei Molecüle einbasischer Säure zur Anhydridbildung

---

[48]) Comptes rendus XXI, 145; XXV, 892. — [49]) Vergl. Frankland, Ann. der Chemie u. Pharm. LXXI, 215. — [50]) Ibid. LXX, 39. Schon zwanzig Jahre früher hatten Liebig und Wöhler das Benzoylchlorür und Benzoylamid dargestellt; siehe Annalen der Chemie u. Pharm. III, 249. — [51]) Comptes rendus XXXVII, 86. — [52]) Siehe seine Reclamation: Ann. der Chem. u. Pharm. XCI, 198. — [53]) Annales de Chimie et de Phys. XXXVII, 332.

zusammentreten, und die Beweisführung gelang ihm nach der Williamson'schen Methode. Durch Behandlung von essigsaurem Kali mit Acetylchlorür erhielt Gerhardt das Essigsäureanhydrid:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O + C_2H_3OCl = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + KCl,$$

durch Anwendung von Benzoylchlorür das intermediäre Anhydrid von Benzoë- und Essigsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O + C_7H_5OCl = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O + KCl.$$

Ehe ich mich zu den von Gerhardt und Chiozza gemeinschaftlich ausgeführten Arbeiten über die Anhydride und Amide zweibasischer Säuren wende, muss ich Sie mit der Auffassung vertraut machen, welche Williamson für diese Säuren einführte, durch welche eben die Anregung zu jener Arbeit gegeben wurde. Die Ausdehnung, die der englische Forscher 1851, also ein Jahr nach seiner ersten Untersuchung über Aetherbildung, den früher gewonnenen Anschauungen gab, war eine äusserst wichtige. Wenn man vielleicht behaupten kann, dass derselbe in seinen vorhergehenden Publicationen sich an die Anschauungen Laurent's und Gerhardt's anlehnte und diese nur durch neue, freilich sehr entscheidende Versuche bestätigte, so tritt er jetzt ganz selbständig und originell auf.

Williamson weist nach, wie die Existenz der zweibasischen Säuren auf dem Vorhandensein mehrbasischer Radicale beruht[54]). Die Bildung der substituirten Ammoniake in der von Wurtz entdeckten Reaction, welche er formulirt:

$$\begin{matrix} K_2 \\ H_2 \end{matrix} O_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix} O = \begin{matrix} K_2 \\ CO \end{matrix} O_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ N \end{matrix} H_2,$$

giebt ihm Veranlassung, sich in der folgenden Weise auszusprechen: „Das Atom CO ist mit zwei Wasserstoffatomen äquivalent; indem es sie ersetzt, hält es zwei Atome des Kalihydrats, in welchem der Wasserstoff enthalten war, zusammen, wodurch

[54]) Journal of the chemical Society IV, 350.

nothwendig eine zweibasische Verbindung, das kohlensaure Kali, entsteht.“

Indem er weiter annimmt, dass das Kohlenoxyd sein Atomgewicht verdoppeln kann, ohne Aenderung seiner Basicität (oder Aequivalenz), erhält er in C_2O_2 das Radical der Oxalsäure und kann die Bildung des Oxamids durch die Gleichung veranschaulichen:

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\(CO)_2\end{matrix}O_2 + N_2H_2H_4 = 2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}O\right) + \begin{matrix}(CO)_2\\N_2H_4\end{matrix}.$$

Sehr wichtig ist die Auffassung der Schwefelsäure als zweibasisches Hydrat des Radicals SO_2, und sehr interessant sind die Versuche, welche Williamson zur Stütze dieser Ansicht ausführt. Es gelingt ihm, neben dem bekannten Chlorid, SO_2Cl_2, welches Regnault aus schwefliger Säure und Chlor dargestellt hatte[55], durch Behandlung von Schwefelsäure mit Phosphorchlorid auch das Chlorschwefelsäurehydrat zu isoliren[56].

Man hat

$$\begin{matrix}H\\O\\SO_2\\O\\H\end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix}Cl\\SO_2\\O\\H\end{matrix} + POCl_3 + HCl.$$

Durch diesen Versuch widerlegt er die Ansicht Gerhardt's, nach welcher der Chloridbildung bei zweibasischen Säuren stets die Entstehung des Anhydrids vorangehen sollte[57]. Dieser hatte nämlich schon ein halbes Jahr, ehe diese letzte Abhandlung Williamson's erschienen war, im Juni 1853, in Gemeinschaft mit Chiozza Untersuchungen über die Derivate zweibasischer Säuren, namentlich über Anhydride und Chlorüre, veröffentlicht, worin er unter Anderem nachweisen zu können glaubte, dass die erste Einwirkung des Phosphorchlorids in einer Wasserentziehung bestehe, und dass erst in dem zweiten

---

55) Annales de Chimie et de Phys. [2] LXIX, 170; LXXI, 445. — 56) Proc. Roy. Soc. VII, 11; Ann. der Chemie u. Pharm. XCII, 242. — 57) Comptes rendus XXXVI, 1050.

Stadium der Reaction ein chlorhaltiger Körper erzeugt werde. Uebrigens kamen Gerhardt und Chiozza damals zu sehr wichtigen Resultaten; sie fassten zuerst die zweibasischen Anhydride als Wasser auf, dessen beide Wasserstoffe durch ein Radical vertreten sind, sie lehrten ferner die Darstellung von Succinylchlorür und ähnlichen Chloriden kennen. In zwei späteren Abhandlungen [58]) beschäftigen sie sich mit der Untersuchung der den mehratomigen Säuren entsprechenden Amide. Sie zeigen, wie diese entweder von zwei Molecülen Ammoniak abstammen, welche durch Vertretung von je einem Atom Wasserstoff durch ein zweibasisches Radical zusammengehalten sind, oder sich von einem Molecül Ammoniak ableiten lassen. Die Aminsäuren entsprechen dem gemischten Typus $NH_3 + H_2O$, welcher nur durch das eintretende mehrwerthige Säureradical entstehen kann, wodurch die frühere Behauptung Gerhardt's, dass nur zweibasische Säuren Veranlassung zur Bildung von Aminsäuren geben könnten, erklärt wird.

Durch diese und ähnliche Versuche, namentlich aber durch die geistvollen Interpretationen, welche Williamson aus seinen Untersuchungen gezogen hatte, wird es Gerhardt möglich, eine vollständige Classification der organischen Verbindungen nach neuem Princip aufzustellen [59]), die er im vierten Bande seines vortrefflichen Handbuches niedergelegt hat.

Ein wesentliches Moment des Gerhardt'schen Systems besteht in der Verknüpfung der Gegensätze durch Mittelglieder.

Er stellt nicht, wie die Dualisten, Substanzen wie Kali und Schwefelsäure als absolut entgegengesetzt einander gegenüber, sondern verbindet sie durch Uebergänge und erhält so Reihen, in welche er die Körper einordnet. Zur Bildung solcher Reihen benutzt er zwei Gesichtspunkte, deren einer freilich nicht von ihm herrührt. Schiel hatte schon 1842 darauf aufmerksam gemacht [60]), dass die Alkoholradicale eine Reihe bilden,

---

[58]) Comptes rendus XXXVII, 86; XXXVIII, 457. — [59]) Gerhardt, Traité de Chimie organique, t. IV, quatrième partie. — [60]) Annalen der Chem. und Pharm. XLIII, 107.

deren einzelne Glieder um n.CH_2 differiren, und dass die entsprechenden Alkohole einen Siedepunktsunterschied von 18° für 1 . CH_2 zeigen, was H. Kopp schon früher für Aethyl- und Methylverbindungen nachgewiesen hatte[61]). Dumas zeigte 1843[62]), dass auch die fetten Säuren unter einander dieselbe Zusammensetzungsdifferenz besitzen. Gerhardt benutzt jetzt diese sehr merkwürdige Regelmässigkeit, die sich bekanntlich bei sehr vielen organischen Substanzen wiederfindet, und nennt die Körper, welche sich um n . CH_2 unterscheiden, homolog. Es hatte sich gezeigt, dass dieselben chemisch grosse Aehnlichkeit mit einander haben, und dass sich ihre physikalischen Eigenschaften langsam und stetig verändern, was namentlich aus Kopp's ausführlichen und vortrefflichen Untersuchungen hervorging[63]). Gerhardt stellt weiter den Begriff der isologen Verbindungen fest; auch dieses sind chemisch ähnliche Körper, deren Zusammensetzungsdifferenzen jedoch von n . CH_2 verschieden sind. Essigsäure und Benzoësäure sind bekannte Beispiele hierher gehöriger Substanzen.

Die homologen und isologen Reihen bilden die eine Art der Gerhardt'schen Classification, die andere Richtung wird durch die heterologen Reihen bestimmt. Dahin werden alle Körper gezählt, welche durch einfache Reactionen (durch doppelten Austausch) aus einander entstehen können, welche durch ihre Bildungsweise verwandt, aber chemisch verschieden sind. Diese Anordnung der Verbindungen betrachtet Gerhardt sehr passend einem Kartenspiel ähnlich, das sowohl nach Farben als nach dem Werth der einzelnen Blätter aufgelegt ist. Gerade wie hier jede fehlende Karte durch den leeren Platz, ihrem Werth und ihrer Farbe nach bestimmt ist, so sind auch bei den fehlenden Gliedern der chemischen Classification die Haupteigenschaften, Entstehung und Zersetzung, im Voraus anzugeben.

---

[61]) Annalen der Chemie und Pharm. XLI, 79. — [62]) Ibid. XLV, 330. — [63]) Ibid. XLI, 169; L, 71; LV, 166; LXIV, 212; XCII, 1; XCIV, 257; XCV, 121, 307; XCVI, 1, 53, 303; XCVIII, 367; C, 19 etc.

Die Glieder einer und derselben heterologen Reihe, also auch die Repräsentanten der verschiedenen homologen und isologen Reihen, vergleicht Gerhardt mit vier sehr genau studirten anorganischen Substanzen, mit vier Urtypen, dem Wasser, der Salzsäure, dem Wasserstoff und dem Ammoniak, also mit Wasserstoffverbindungen. Ein Körper, der einem dieser Typen angehören sollte, musste aus diesem durch Vertretung von Wasserstoffatomen durch Radicale entstanden gedacht werden können. So rechnet er Alkohole, Aether, Säuren, Anhydride, Salze, Aldehyde und Acetone etc. dem Typus Wasser zu; auch die Mercaptane, Sulfüre etc. gehören hierher; sie entsprechen eigentlich dem Typus Schwefelwasserstoff, welcher aber nur eine Unterabtheilung des Typus Wasser ist. Chlorüre, Bromüre, Jodüre und Cyanüre werden auf die Salzsäure bezogen. Ammoniak wurde der Repräsentant der Amine, Amide, Imide, Nitrile, wie auch der entsprechenden Phosphorverbindungen. Dem Typus Wasserstoff H_2 fielen endlich die Kohlenwasserstoffe, die Alkohol- und die metallhaltigen Radicale zu.

Der grosse Schritt war also jetzt geschehen: in die mechanischen Typen Regnault's und Dumas' waren Radicale eingeführt. Wenn wir zurückblicken und uns fragen, wem wir hauptsächlich diese so vortreffliche Erweiterung der früheren Typentheorie verdanken, so verdienen besonders die Namen von Laurent und Wurtz hervorgehoben zu werden. Ersterer hatte schon im Jahre 1846 den Alkohol und den Aether auf das Wasser bezogen; drei Jahre später entdeckte Wurtz das Aethylamin, welches er als substituirtes Ammoniak auffasst. Diese Ansicht fand um so rascher Anerkennung, als die Aehnlichkeit beider eine so überraschende ist[64]). Ich will nicht unterlassen, hier nochmals zu bemerken, dass der Begriff Radical jetzt in dem Sinne aufgefasst wurde, wie ihn Gerhardt

[64]) Ueber den Antheil, welchen Hunt an der Entwicklung der Typentheorie genommen hat, vergl. Hunt in Silliman's Americ. Journal of science V, 265; VI, 273; VIII, 82; IX, 65; ferner Phil. Mag. (4) III, 392; seine Reclamation findet sich Comptes rendus LII, 247 und Wurtz' Antwort: Repert. de chimie pure III, 418.

schon 1839 definirte. Radicale waren Reste von Verbindungen, Atomgruppen, die sich bei gewissen Reactionen unzersetzt aus einer Substanz in eine andere übertragen lassen, welche deshalb aber durchaus nicht selbständig zu existiren brauchten und nur „die Beziehung ausdrücken sollten, in denen sich Elemente oder Atomgruppen ersetzen“ [65]).

Die so erhaltenen Symbole für die Verbindungen stellen nicht die Lagerung der Atome dar, es sind nur Umsetzungsformeln, welche an eine Reihe von Analogien erinnern. Man begreift daher, wie Gerhardt für dieselbe Substanz mehrere Radicale und mehrere rationelle Formeln möglich erachten konnte. Die wahre Constitution der Körper zu ermitteln, erschien ihm eine nicht zu lösende Aufgabe, da zu ihrer Beurtheilung nur Bildungs- und Zersetzungsweisen leiten können, deren Mannigfaltigkeit keinen Schluss auf die Lagerung der Atome gestatte. So entsteht z. B. schwefelsaurer Baryt aus Schwefelsäure und Baryt, aus schwefliger Säure und Bariumsuperoxyd und ausserdem aus Schwefelbarium und Sauerstoff. Die Constitution des Salzes könnte daher durch die drei Formeln symbolisch dargestellt werden:

$$Ba_2O + SO_3,\ Ba_2O_2 + SO_2,\ Ba_2S + O_4$$ [66])

$$(O = 16,\ S = 32,\ Ba = 68{,}5).$$

Schon an diesem einzigen Beispiel glaubt Gerhardt beweisen zu können, dass alle Bestrebungen, welche darauf gerichtet sind, durch Symbole die Lagerung der Atome auszudrücken; nur auf Abwege führen.

Die Reactionen sind für Gerhardt doppelte Umsetzungen, gerade hier zeigt sich der Gegensatz zwischen seinem und dem dualistischen System, bei dem man sich alle Verbindungen durch Additionen entstanden dachte. Gerhardt geht so weit, dass er sogar da, wo sich zwei Molecüle zu einem einzigen vereinigen, eine doppelte Umsetzung oder, wie er sagte, typische Reaction annimmt. So entsteht nach ihm das Aethylenchlorür aus dem

---

[65]) Gerhardt, Traité de Chimie organique IV, 569. — [66]) Vergl. ibid. S. 188.

ölbildenden Gase in Folge der substituirenden Wirkung des Chlors. Es bildet sich zuerst $C_2 H_5 Cl$, welches mit der gleichzeitig auftretenden Salzsäure vereinigt bleibt[67]).

Die allgemeine Anordnung und Uebersichtlichkeit des Gerhardt'schen Systems lässt Nichts zu wünschen übrig. Wenn sich seit jener Zeit die Ansichten bedeutend verändert und geklärt haben, wenn wir auch die Typen nach dem heutigen Standpunkte für ungenügend halten müssen, so wird doch Gerhardt's Verdienst um die Chemie niemals bestritten werden. Leider konnte er sich der Anerkennung, welche sein bewunderungswürdiges Handbuch fand, nicht mehr erfreuen. Er starb kurz nach Vollendung desselben.

---

[67]) Vergl. S. 162.

Zwölfte Vorlesung.

Gemischte Typen. — Zusammenhang der Ansichten Kolbe's mit den Paarlingen von Berzelius. — Metallhaltige Radicale. — Gepaarte Radicale. — Kolbe und Frankland treten zu einer typischen Betrachtungsweise über. — Die Idee der Polybasicität ein Grund für die Richtigkeit der „neuen Atomgewichte". — Entdeckung der mehratomigen Alkohole und Ammoniake.

Sie werden mir gestatten, dass ich Ihre Aufmerksamkeit nochmals der Typentheorie in der Form, wie sie von Gerhardt aufgestellt worden war, zuwende. Dieser hatte die organischeu Verbindungen in natürliche Familien, wie ich mich ausdrücken darf, eingetheilt, deren Repräsentanten die vier Typen Wasser, Salzsäure, Ammoniak und Wasserstoff waren, welche von ihm auch Typen der doppelten Zersetzung genannt wurden. Dabei muss hervorgehoben werden, dass Gerhardt die Existenz von gepaarten Radicalen voraussetzt, um auch die Substitutionsproducte in die Typen einreihen zu können und „mehrere Systeme von doppelter Zersetzung eines Körpers mit einander zu verbinden" [1]). Er benutzte hierzu wenigstens theilweise eine Kolbe'sche Anschauungsweise, deren Darlegung ich Ihnen noch schuldig bin. Es muss nämlich hervorgehoben werden, dass die gepaarten Verbindungen nicht mehr den früher von Gerhardt festgestellten Sinn haben; nicht nur

---

[1]) Gerhardt, Traité IV, 604.

der Name der „corps copulés“ ist in „corps conjugés“ verwandelt, auch die Bedeutung der Sache war wieder geändert worden. Das früher ausführlich besprochene Basicitätsgesetz findet keine Anwendung mehr [2]); jetzt können auch einbasische Säuren mit neutralen Körpern gepaarte Verbindungen erzeugen; es werden zu diesen eben alle durch Substitution entstehenden Körper (namentlich Säuren) gerechnet, also Substanzen, welche durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. auf organische Materien gebildet werden. Die gepaarten Radicale waren demnach, wie wir heute sagen würden, substituirte Radicale; sie umfassten noch ausserdem die metallhaltigen Atomgruppen, wie Kakodyl etc.

Während Gerhardt die Chloressigsäure

$$\left.\begin{matrix} C_2Cl_3O \\ H \end{matrix}\right\} O, \text{ die Pikrinsäure } \left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

und die Sulfobenzoësäure $\left.\begin{matrix} C_7H_4(SO_2)O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ etc. in diese Classe von Körpern zählte, wollten andere Chemiker, wie Mendius [3]), nur Substanzen der letzten Art gepaart nennen, während wieder andere, wie Limpricht und Uslar [4]), fast alle organische Verbindungen als in diese Kategorie gehörend angesehen haben wollten; es entspann sich darüber eine Discussion, welche mit der Einführung der gemischten Typen und dem Verlassen der gepaarten Verbindungen endigte.

Schon Gerhardt hatte die Aminsäuren, welche er in seinem Lehrbuche zu den acides conjugés zählt, im Jahre 1853 auf den Typus Ammoniak + Wasser bezogen [5]). Darauf zurückgehend, zugleich aber der Idee eine wesentliche Ausdehnung gebend, zeigt Kekulé 1857, wie durch die Annahme von gemischten Typen die Scheidung zwischen gepaarten und anderen Verbindungen vollständig unnöthig wird [6]). Die Möglichkeit dieser Hypothese beruhte auf dem von Williamson 1851 eingeführten Begriff mehrbasischer Radicale; durch diesen ward es verständlich, wie zwei vorher getrennte Molecüle zu einem

---

[2]) Vergl. S. 198. — [3]) Ann. der Chem. u. Pharm. CIII, 39. — [4]) Ibid. CII, 239. — [5]) Vergl. S. 232. — [6]) Ann. der Chem. u. Pharm. CIV, 129.

einzigen vereinigt werden. Williamson hatte durch die Natur des Radicals SO_2 das Zusammentreten von zwei Molecülen Wasser erklärt, wodurch die condensirten Typen entstanden; Kekulé benutzt diesen Gedanken zur Aufstellung der gemischten Typen. Er drückt sich dabei folgendermaassen aus: „Eine Vereinigung von mehreren Molecülen kann nur dann stattfinden, wenn durch den Eintritt eines mehratomigen Radicals an die Stelle von 2 oder 3 Wasserstoffatomen eine Ursache des Zusammenhaltens stattfindet.“ Da sich eine unbegrenzte Anzahl von heterogenen Molecülen auf diese Art vereinigen können, so waren selbst die complicirtesten Verbindungen auf Typen zu beziehen, und man brauchte seine Zuflucht nicht mehr zu gepaarten Radicalen zu nehmen, wie dies auch Kekulé hervorhebt: „Die sogenannten gepaarten Verbindungen sind nicht anders zusammengesetzt wie die übrigen chemischen Verbindungen; sie können in derselben Weise auf Typen bezogen werden, in welchen Wasserstoff durch Radicale vertreten ist; sie folgen in Bezug auf Bildung und Sättigungsvermögen denselben Gesetzen, die für alle chemischen Verbindungen gültig sind.“

Zum besseren Verständniss der Kekulé'schen Ansichten lasse ich hier einige der von ihm vorgeschlagenen Formeln folgen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ SO_2 \\ H \end{array} O \quad \text{bezogen auf} \quad \begin{array}{l} H \\ \left\{\begin{array}{l} H \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right. \end{array}$$

Sulfobenzolsäure.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5 \\ SO_2 \\ C_6H_5 \end{array}\right\} \quad \text{bezogen auf} \quad \begin{array}{l} H \\ H \\ H \\ H \end{array}$$

Sulfobenzid.

$$\left.\begin{array}{l} H \\ SO_2 \\ SO_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \\ O \end{array} \quad \text{bezogen auf} \quad \begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O \end{array}$$

Nordh. Schwefelsäure.

$$\left.\begin{array}{l} H \\ C_2H_4 \\ SO_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \qquad \left.\begin{array}{l} C_2H_4 \\ SO_2 \\ SO_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \qquad \left.\begin{array}{l} H \\ C_7H_4O \\ SO_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \quad \text{bezogen auf} \quad \begin{array}{l} H \\ \left\{\begin{array}{l} H \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right. \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O \end{array} \quad \text{etc.}$$

Isäthionsäure. Carbylsulfat. Sulfobenzoësäure.

Interessant ist, wie Kekulé die Reaction mit Phosphorchlorid benutzt, um die Typen H_2 und H_2O von einander zu unterscheiden, was ich hier beiläufig anführen will. Kekulé macht darauf aufmerksam, wie durch dieses Reagenz der Sauerstoff des Wassers durch zwei Chloratome ersetzt wird, wodurch die diesem Typus entsprechenden Molecüle zerfallen, während die vom Typus Wasserstoff ableitbaren erhalten bleiben:

$$\text{Aethylschwefelsäure}\quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \frac{\frac{C_2H_5Cl}{SO_2Cl_2}}{HCl}$$

$$\text{während Sulfobenzolsäure}\quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix} \quad \frac{\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2Cl \end{matrix}}{HCl} \quad \text{erzeugt.}$$

Durch die Theorie der gemischten Typen, die äusserste Consequenz der ganzen Betrachtungsweise, bekam erst das Gerhardt'sche System eine einheitliche Gestalt, in welcher es während mehrerer Jahre die organische Chemie beherrscht hat. Nachdem aber die Idee der Typen erkannt war [7]), wurden diese selbst unnöthig. Die Typentheorie war nur eine formale Anschauung, welche ihre Bedeutung verlor, sobald man den geistigen Inhalt derselben aufgefasst hatte. Sie war aber nothwendig gewesen zur Entstehung der sich jetzt entwickelnden Ansichten über Atomigkeit. In dieser Beziehung waren namentlich Williamson, Wurtz, Odling und besonders Kekulé thätig, also Männer, welche schon an der Aufstellung der Typentheorie wesentlichen Antheil genommen hatten. Uebrigens ward gleichzeitig von ganz anderer Seite her, von den Gegnern Gerhardt's, den Nachfolgern von Berzelius, sowohl durch theoretische Speculationen als auch durch experimentelle Forschung so Bedeutendes in dieser Beziehung geleistet, dass wir, bevor wir uns der Atomicitätstheorie und den daraus entstehenden Ansichten über die gegenseitigen Beziehungen der Atome zuwenden, die Bemühungen jener Schule, welche

---

7) Ann. de Chim. et de Phys. (3) XLIV, 304; vergl. auch Hunt l. c.

aus den Trümmern der Berzelius'schen Ansichten hervorgegangen war, näher ins Auge fassen wollen.

Sie müssen mir dabei erlauben, weit zurückzugreifen und die Thatsachen anzuführen, welche, wie mir scheint von den Paarlingen des Berzelius zu den wichtigen Ansichten Kolbe's führten.

Im Anfang der dreissiger Jahre hatte Marchand nachgewiesen[8]), dass die im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrockneten weinschwefelsauren Salze der alten Serullas'schen Formel[9]) $C_4H_3 + 2\,SO_3 + MO + H_2\,O, (C = 12, S = 32, O = 16)$ entsprechen. Liebig fand dieselbe bestätigt[10]) und wurde so darauf geführt, die Aethylschwefelsäure mit der Isäthionsäure isomer zu erklären[11]). In dem Verhalten der beiden Säuren gegen Kalihydrat fand er aber sehr wesentliche Unterschiede. Während die erstere dadurch schon beim Kochen in Alkohol und schwefelsaures Kali verwandelt wurde, ging die Zersetzung der letzteren erst beim Schmelzen damit vor sich und gab zur Bildung von schwefelsaurem und schwefligsaurem Salz Veranlassung. Diese Reaction bewog Liebig in der Isäthionsäure Unterschwefelsäure anzunehmen. Berzelius, der sich zu Liebig's Anschauung bekannte, benutzte sie zur Eintheilung der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Körper entstehenden Substanzen in zwei Classen[12]).

Kolbe versuchte 1844 den geistreichen Gedanken Mitscherlich's[13]), wonach die Sulfoderivate den gewöhnlichen Säuren analog, die ersteren als Schwefelsäure-, die letzteren als Kohlensäureverbindungen aufgefasst wurden, mit den Berzelius'schen Anschauungen zu vereinigen[14]). Er war damals mit der Untersuchung des von Berzelius und Marcet entdeckten[15]) durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff entstehenden Körpers beschäftigt. Er stellt für ihn die Formel

---

[8]) Pogg. Annal. der Phys. und Chem. XXVII, 367. — [9]) Annales de Chimie et de Phys. XXXIX, 153; XLII, 222; Pogg. Ann. der Phys. u. Chemie XV, 20. — [10]) Annal. der Chemie und Pharm. XIII, 28. — [11]) Vergl. S. 143. — [12]) Ann. der Chemie und Pharm. XXVIII, 1. — [13]) Ann. der Chemie und Pharm. IX, 39; Pogg. Ann. XXXI, 283; vergl. auch Mitscherlich, Lehrbuch, 3. Auflage I, 107 u. 586. — [14]) Annalen der Chemie u. Pharm. LIV, 145. — [15]) Gilbert, Ann. XLVIII, 161.

CCl_2SO_2 ($C=6$, $O=8$, $S=16$) fest und nennt ihn schwefligsaures Kohlenchlorid. Durch Behandlung mit Kali verwandelt er den Körper in Chlorkohlenunterschwefelsäure (Trichlormethylschwefelsäure), welche ihrerseits durch Benutzung der Melsens'schen Reaction[16], d. h. durch Wasserstoff im status nascens, in Dichlorformylunterschwefelsäure, Chlorformylunterschwefelsäure und Formylunterschwefelsäure übergeführt werden. Kolbe fasst diese Verbindungen als mit Trichlorformyl, Dichlorformyl, Chlorformyl und Formyl gepaarte Unterschwefelsäuren auf, indem er schreibt:

$C_2Cl_3 + S_2O_5 + HO$ Chlorkohlenunterschwefelsäure,
$C_2HCl_2 + S_2O_5 + HO$ Bichlorformylunterschwefelsäure,
$C_2H_3Cl + S_2O_5 + HO$ Chlorformylunterschwefelsäure,
$C_2H_3 + S_2O_5 + HO$ Formylunterschwefelsäure.

In ähnlicher Weise gelingt Kolbe die Synthese der Trichloressigsäure, nämlich durch Behandlung des Einfach-Chlorkohlenstoffs mit Chlor im Sonnenlicht bei Gegenwart von Wasser. Er findet so einen Grund für die Berzelius'sche Annahme von Chlorkohlenstoff in der Trichloressigsäure, was dieser ganzen Betrachtungsweise einen wesentlichen Halt gewährt. Gleichzeitig ist jetzt die Analogie des von Dumas entdeckten Körpers mit den von Kolbe dargestellten schwefelhaltigen Verbindungen gegeben, indem man ja die Trichloressigsäure nach Berzelius schrieb: $C_2Cl_3 + C_2O_3 + HO$. Diese war eine gepaarte Oxalsäure, während die anderen gepaarte Unterschwefelsäuren waren.

Kolbe, wie Berzelius schon früher, giebt eine Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor im Paarling zu. Dass eine solche Substitution ohne wesentliche Aenderung der Eigenschaften möglich war, sollte darauf beruhen, dass die Natur des Paarlings auf den Charakter der Verbindung nur einen untergeordneten Einfluss ausübe. Kolbe sieht freilich ein, was Berzelius niemals zugegeben hat, dass er dadurch einen wesentlichen Punkt der Substitutionstheorie adoptirt.

---

[16]) Vergl. S. 185.

Es scheint mir nöthig, ausdrücklich zu bemerken, dass Kolbe und auch Frankland, welcher damals mit den Kolbe'schen Ansichten vollständig harmonirte, den Begriff Radical noch in seiner früheren Bedeutung verstehen. Sie glauben an die Präexistenz gewisser Atomgruppen in Verbindungen, und sind daher weit entfernt mit Gerhardt zuzugeben, dass in einem Körper verschiedene Radicale vorausgesetzt werden können. Sowohl Kolbe wie Frankland stellen sich die Aufgabe, die Constitution der Verbindungen zu ermitteln, und unterscheiden sich hierdurch wesentlich von den Anhängern der Typentheorie, welche, mit Ausnahme von Williamson[17]), nur Reactions- oder Umsetzungsformeln schrieben.

Mit der Annahme von abgesonderten Atomgruppen in complexen Körpern war auch die Idee der Isolirbarkeit derselben verbunden, und so sehen wir denn Kolbe und Frankland schon im Jahre 1848 mit Versuchen beschäftigt, welche die Abscheidung von Radicalen zum Zweck haben[18]), namentlich erschien es Kolbe ausserordentlich wünschenswerth, die Essigsäure in ihre Paarlinge Methyl und Oxalsäure zu zerlegen. Mit Hülfe des elektrischen Stromes gelingt es ihm, wenigstens das eine Radical zu isoliren[19]). Die Essigsäure spaltete sich unter dem Einfluss dieses Agens in Methyl und Kohlensäure. Nach Kolbe verlief die Reaction in der Art, dass sich die Paarlinge zuerst trennten, und dass dann die Oxalsäure auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers in Kohlensäure verwandelt wurde, was die gleichzeitige Wasserstoffentwicklung zu bestätigen schien.

Zu Gunsten der Ansichten von Kolbe und Frankland sprachen die von Dumas kurz vorher aufgefundene Darstellung von Cyanmethyl durch Erhitzen von essigsaurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure[20]), und die Umsetzung der Nitrile in die zugehörigen Säuren, welche von Frankland und Kolbe ausgeführt wurde[21]).

---

[17]) Journ. of the chemical Society IV, 350. — [18]) Annalen der Chemie und Pharm. LXV, 271. — [19]) Ibid. LXIX, 257. — [20]) Comptes rendus XXV, 383 und 473; Ann. der Chem. u. Pharm. LXIV, 332. — [21]) Annal. der Chem. und Pharm. LXV, 288.

Durch Frankland's Isolirung des Aethyls aus dem Jodäthyl mittelst Zink[22]) schien diesem Forscher jeder Zweifel über die Richtigkeit seiner und Kolbe's Anschauungsweise gehoben. Die Aethyltheorie in der von Liebig 1835 ausgesprochenen Form sollte jetzt wieder ihre alte Stellung einnehmen. „Die Isolirung der zusammengesetzten Radicale lieferte — nach Frankland — einen vollständigen und befriedigenden Beweis der Richtigkeit dieser Theorie[23])."

Diese Reihe von Untersuchungen, zwischen den Jahren 1844 und 1850 ausgeführt, rehabilitirte die Paarlingstheorie. Wenn sie auch einstweilen nur für eine kleine Classe von Körpern durch die Reactionen gerechtfertigt schien, so war sie es doch für die wichtigsten Verbindungen, für diejenigen nämlich, welche Berzelius zur Aufstellung seiner Ansichten bewogen hatten. Das Experiment hatte gezeigt, dass die Annahme von Methyl in der Essigsäure, von Chlorkohlenstoff in der Trichloressigsäure, von Aethyl im Alkohol etc. ihre Begründung hatte, und bald ward es offenbar, dass der von Kolbe und Frankland betretene Weg noch zu vielen glänzenden Entdeckungen führen sollte.

Mit der Isolirung des Aethyls aus dem Jodäthyl beschäftigt, entdeckte Frankland das Zinkäthyl[24]), einen Körper, der sowohl durch seine physikalischen wie durch seine chemischen Eigenschaften das grösste Interesse verdiente. Seit der Auffindung dieser Verbindung waren die Bemühungen einer nicht geringen Zahl von Chemikern darauf gerichtet, dieselbe zu synthetischen Bildungen nutzbar zu machen[25]), und wenn sie auch nicht alle Hoffnungen rechtfertigte, die man an sie geknüpft, so giebt es doch wenige Körper in der organischen Chemie, die so vielfach zu Untersuchungen benutzt wurden.

---

22) Annal. Chem. u. Pharm. LXXI, 171. — 23) Ibid. LXXIV, 63. — 24) Ibid. LXXI, 213. — 25) Pebal und Freund, ibid. CXVIII, 1; Wurtz, Comptes rendus LIV, 387; Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 202; Rieth und Beilstein CXXIV, 242, CXXVI, 241; Alexeyeff und Beilstein, Comptes rendus LVIII, 171; Butlerow, Zeitschrift für Chemie 1864, 384 und 702; Friedel und Ladenburg, Annal. d. Chem. u. Pharm. CXLII, 310; Lieben, ibid. CXLVI, 180 etc.

An die Entdeckung des Zinkäthyls schliessen sich die Darstellungen der anderen metallorganischen Radicale an: die Entdeckung des Telluräthyls verdanken wir Wöhler[26]), die Antimonverbindungen wurden von Löwig und Schweitzer gefunden[27]), die mit Zinn verbundenen kohlenstoffhaltigen Gruppen von Frankland[28]) und gleichzeitig von Löwig[29]); das Quecksilberäthyl wurde von Frankland[30]), das Aluminiumäthyl ward von Cahours dargestellt[31]), aber erst von Buckton und Odling studirt[32]). Sehr wichtig war dann noch die Entdeckung des Kalium- und Natriumäthyls, welche Wanklyn machte[33]), während Friedel und Crafts[34]), die Gewinnung von Siliciumäthyl lehrten etc.

Ich habe absichtlich diese Verbindungen hier hervorgehoben, denn sie haben auf die weitere Entwicklung der Theorie von den gepaarten Radicalen entschieden Einfluss ausgeübt. Kolbe war der Erste, welcher das Kakodyl richtig interpretirte; er nennt es mit Arsen gepaartes Methyl $As\frown CH_3$ $(C = 6)$[35]); wenn wir auch heute das Wort „gepaart" nicht mehr gebrauchen, so sind wir doch dieser Auffassung sonst treu geblieben, und ist die Vorstellung, die wir jetzt über den Zusammenhalt des Metalls mit dem Radical haben, nicht viel klarer geworden.

Eine ähnliche Anschauungsweise legt Kolbe allen organischen Verbindungen zu Grunde; sämmtliche enthalten gepaarte und zwar meist mit Kohlenstoff gepaarte Radicale. So nimmt er in der Essigsäure und den verwandten Verbindungen das Radical $C_2\frown C_2H_3$ an, welches er nach dem Vorgang Liebig's Acetyl nennt[36]), und schreibt

---

[26]) Annalen d. Chem. u. Pharm. XXXV, 111 und LXXXIV, 69. — [27]) Annalen der Chemie u. Pharm. LXXV, 315. — [28]) Annalen d. Chemie u. Pharm. LXXXV, 332. — [29]) Annalen d. Chem. u. Pharm. LXXXIV, 308. — [30]) Ibid. LXXVII, 224. — [31]) Ibid. CXIV, 227 und 354. — [32]) Ibid. Supplementband IV, 109. — [33]) Ibid. CVIII, 67. — [34]) Ibid. CXXVII, 31. — [35]) Ibid. LXXIV, 211 und LXXVI, 1. — [36]) Vergl. p. 149.

$(C_2H_3)\frown C_2O, HO$ Aldehyd,
$(C_2H_3)\frown C_2O_3, HO$ Essigsäure,
$(C_2H_3)\frown C_2Cl_3$ Regnault's Acetylchlorür[37]),
$(C_2H_3)\frown C_2 \begin{cases} O_2 \\ NH_2 \end{cases}$ Acetamid (C=6, O=8).

Wenn sich auch die Formel der Essigsäure nicht wesentlich von der durch Berzelius vorgeschlagenen unterscheidet, so war in den diesen Symbolen zu Grunde liegenden Anschauungen viel Neues und Werthvolles. Kolbe macht jetzt z. B. darauf aufmerksam, dass die vier Kohlenstoffäquivalente der Essigsäure (Aequivalent im Sinne Gmelin's) nicht gleichwerthig, dass zwei derselben als Methyl darin enthalten sind, während die beiden anderen den Angriffspunkt für die Verwandtschaft des Sauerstoffs bilden.

Aus der Formel der Essigsäure erhält man die der übrigen fetten Säuren mittelst Ersetzung des Methyls durch Aethyl, Propyl, Amyl etc., in der Benzoësäure vertritt das Radical Phenyl die Stelle des Methyls der Essigsäure; überhaupt bedient sich Kolbe wie Gerhardt der sogenannten homologen und isologen Radicale als einander gleichwerthiger Gruppen.

Im Alkohol, den Kolbe wie Liebig, nur mit anderen Atomgewichten, schreibt $(C_4H_5)O, HO$, wird das Radical Aethyl vorausgesetzt; bei der Oxydation spaltet sich dasselbe in C_2H_3 und C_2H_2; letzteres wird dann weiter in C_2O_2 umgewandelt. Diese Erklärung ist complicirt im Vergleich mit der von Williamson gegebenen Auffassung; doch führte dieselbe später (vergl. S. 255) zu wichtigen Schlüssen.

Leblanc's Monochlor-[38]) und Dumas' Trichloressigsäure formulirte Kolbe

$$HO\left(C_2\begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl \end{Bmatrix}\right)\frown C_2, O_3 \text{ und } HO\,(C_2Cl_3)\frown C_2, O_3.$$

---

37) Annalen der Chem. und Pharm. XXXIII, 319. — 38) Annales de chim. et de Phys. (3) X, 212.

Viel complicirter werden die Symbole für die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Säuren entstehenden Producte; die Schreibweise nähert sich hier der von Dumas und Piria für die „acides conjugés" eingeführten[39]); so wird z. B.

$$\text{Sulfoessigsäure } 2HO \left\{ C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \\ SO_3 \end{matrix} \right\} \frown C_2,\ O_3 \right\}$$

Kolbe ist damals noch nicht entschieden, ob er die Existenz zweibasischer Säuren zugeben soll und behält deshalb noch die alten Formeln bei; danach ist

Oxalsäure HO, C_2O_3 und Bernsteinsäure $HO, (C_2H_2) C_2O_3$.

Erwähnt zu werden verdient, dass Kolbe in Anis- und Salicylsäure sauerstoffhaltige Radicale annimmt, dass er also in diesem Punkt damals nicht mehr an Berzelius festhält.

Neben den gepaarten Metall- und Kohlenstoffradicalen kennt Kolbe noch die schwefelhaltigen Radicale und hierdurch bleibt die schon früher hervorgehobene Analogie zwischen den gewöhnlichen und den Sulfo-Säuren bestehen. So ist z. B.

$HO\ (C_2Cl_3)\frown S_2,\ O_5$	$HO\ (C_2Cl_3)\frown C_2,\ O_3$
Chlorkohlenunterschwefelsäure	Chlorkohlenoxalsäure
Trichlormethylsulfosäure	Trichloressigsäure

Die hier besprochene Abhandlung Kolbe's bildet die vollständige Grundlage eines chemischen Systems, woraus ich hier nur das Wesentlichste hervorheben konnte. Dabei wird versucht, die Theorie der Radicale aufrecht zu halten, doch hat der Begriff derselben wesentliche Aenderungen erfahren. So muss jetzt ihre Substitutionsfähigkeit zugegeben werden, wodurch sie aus ihrer Ausnahmsstellung herauskommen. Ausserdem waren die gepaarten Radicale hinzugefügt worden, welche freilich nicht scharf definirt wurden.

Kolbe versucht die elektrochemische Theorie zu retten, doch muss er sehr wesentliche Zugeständnisse an Berzelius' Gegner machen; es sollen zwischen den Bestandtheilen einer Verbindung elektrische Gegensätze bestehen, doch bleibt es unentschieden, welches der positive und welches der nega-

[39]) Annal. der Chem. und Pharm. XLIV, 66.

tive Bestandtheil ist, eben weil Kolbe voraussetzt, dass dasselbe Element verschiedene elektrochemische Eigenschaften haben könne, für welche Annahme die Berechtigung in der Existenz von allotropen Zuständen der Elemente gefunden wird. Aber gerade der von Kolbe zugegebene Satz war der Angelpunkt des Streites gewesen, und so hatte es sich nur wieder von Neuem herausgestellt, dass Berzelius' Theorie in der alten Form nicht mehr haltbar war.

Ausser Frankland hatte Kolbe nur wenige namhafte Anhänger aufzuweisen, und als Ersterer 1852 wesentliche Aenderungen in dem Begriff der Paarung machte, so konnte auch Kolbe, den Thatsachen Rechnung tragend, nicht umhin, seine Ansichten zu modificiren. Die neuen Hypothesen, die er jetzt aufstellt, nähern sich schon weit mehr der typischen Auffassung, wenn auch seine Ausdrucks- und Schreibsweise ihm eigenthümlich ist. In Beziehung auf die Grundprincipien steht Kolbe's System gegen das von Gerhardt vorgeschlagene zurück, namentlich weil es die Unterscheidung zwischen Molecül, Atom und Aequivalent nicht enthält, doch hat es auch wieder Vorzüge diesem gegenüber, die ich besonders in der grösseren Bedeutung, welche man den Formeln beilegt, und in der Auflösung der kohlenstoffhaltigen Radicale in einfachere zu finden glaube.

Soeben habe ich hervorgehoben, dass nach Kolbe's Anschauung das paarende Radical (oder Element) auf die Natur der Verbindung von nur untergeordnetem Einfluss sein sollte; Frankland greift diesen Satz 1852 an[40]), und es gelingt ihm, Kolbe von der Unhaltbarkeit desselben zu überzeugen.

Frankland rechtfertigt seine Ansichten namentlich durch Hinweis auf die metallhaltigen Radicale. Bei der Paarung des Arsens mit dem Methyl ändert ersteres nach Frankland seine Sättigungscapacität. Während es im freien Zustand die Fähigkeit besitzt, sich mit 5 Atomen Sauerstoff zu verbinden, enthält die höchste Oxydationsstufe des Kakodyls nur 3 Atome

---

[40]) Annalen der Chem. u. Pharm. LXXXV, 330.

dieses Elementes. Zu ganz ähnlichen Reflexionen geben die übrigen organischen Metallverbindungen Veranlassung, und Frankland wird hierdurch zu folgenden wichtigen Bemerkungen geführt [41]): „Betrachtet man die Formeln der anorganischen chemischen Verbindungen, so fällt selbst einem oberflächlichen Beobachter die allgemein herrschende Symmetrie in diesen Formeln auf. Namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigen die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, in welchen 3 oder 5 Aequivalente anderer Elemente enthalten sind, und nach diesen Verhältnissen wird den Affinitäten jener Körper am besten Genüge geleistet. So haben wir nach dem Aequivalentverhältniss 1 zu 3 die Verbindungen NO_3, NH_3, NJ_3, NS_3, PO_3, PH_3, PCl_3, SbO_3, $SbCl_3$, AsH_3, AsO_3, $AsCl_3$ etc., und nach dem Aequivalentverhältniss 1 zu 5 die Verbindungen NO_5, NH_4O, NH_4J, PO_5, PH_4J etc.

„Ohne eine Hypothese hinsichtlich der Ursache dieser Uebereinstimmung in der Gruppirung der Atome machen zu wollen, erhellt es aus den eben angeführten Beispielen hinlänglich, dass eine solche Tendenz oder Gesetzmässigkeit herrscht, und dass die Affinität des sich verbindenden Atoms der eben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt wird. Es war vermuthlich ein Durchblicken der Wirkung dieser Gleichmässigkeit in den complicirteren organischen Gruppen, welches Laurent und Dumas zur Aufstellung der Typentheorie führte, und hätten diese ausgezeichneten Chemiker ihre Ansichten nicht über die Grenzen ausgedehnt, innerhalb welcher sie durch die damals bekannten Thatsachen Unterstützung fanden, hätten sie nicht angenommen, dass die Eigenschaften einer organischen Verbindung nur von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der einzelnen Atome abhängen, so würde diese Theorie unzweifelhaft noch mehr zur Entwicklung der Wissenschaft beigetragen haben, als bereits geschehen ist. Eine solche An-

---

41) Ibid. LXXXV, 368.

nahme konnte nur zu einer Zeit gemacht werden, wo die Thatsachen, auf welche sie gegründet wurde, wenig zahlreich und unvollkommen bekannt waren, und so wie die Untersuchung der Substitutionserscheinungen fortschritt, wurde jene Annahme unhaltbar und die Fundamentalsätze der elektrochemischen Theorie traten wieder hervor. Die Bildung und Untersuchung der organischen Verbindungen, welche Metalle enthalten, verspricht, eine Vermittlung zwischen beiden Theorien bewirken zu helfen, welche so lange Zeit die Ansichten der Chemiker entzweiten und die allzu vorschnell als unverträglich mit einander betrachtet wurden, denn während es klar ist, dass gewisse Typen von Verbindungsreihen existiren, ist es andererseits ebenso klar, dass die Natur einer von dem Originaltypus sich ableitenden Substanz wesentlich von dem elektrochemischen Charakter der darin enthaltenen einzelnen Atome und nicht lediglich von der relativen Stellung dieser Atome abhängt.“ Schliesslich wird dann noch hervorgehoben, dass[42]) „das Stibäthin ein bemerkenswerthes Beispiel sei für die schon erwähnte Gesetzmässigkeit der Verbindungen nach symmetrischen Formeln, und dass es die Bildung einer fünfatomigen Gruppe aus einer, welche drei Atome enthält, zeigt, indem es sich mit zwei Atomen von gleichem oder entgegengesetztem chemischen Charakter vereinigen kann.“

Frankland hat hierdurch die Idee der Paarung aufgegeben; Kakodyl betrachtet er jetzt als Schwefelarsen, dessen beide Schwefelatome durch 2 Methyl vertreten sind; er hatte die Typentheorie, wenn auch in einer etwas anderen Form, angenommen, und wenn er glaubt, er unterscheide sich von den entschiedenen Anhängern derselben noch wesentlich, da er nicht wie sie annähme, „dass die Eigenschaften einer Verbindung nur von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der einzelnen Atome abhängen,“ so kann ich ihm hierin nicht völlig beistimmen. Seit den Untersuchungen

---

[42]) Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV, p. 371.

Hofmann's[43]) über substituirte Basen war selbst für Laurent der Begriff der Substitution nicht mehr in dem absoluten Sinne vorhanden, in welchem er ihn einst ausgesprochen hatte[44]). Die schon vorher von Malaguti dargestellten gechlorten Aether[45]) waren in keiner Weise mit einer vollständigen Unveränderlichkeit des Typus in Einklang zu bringen, und wenn Williamson Aether, Alkohol und Essigsäure auf das Wasser bezieht, so war es doch augenfällig, dass er das Wort Typus mehr im Sinne der mechanischen als der chemischen Typen gebrauchte.

Mit dieser Abhandlung Frankland's war der erste Schritt zu einer Annäherung der bisher getrennten Schulen geschehen, der Weg zum gegenseitigen Verständniss geboten. Derselbe sollte zu einer Verschmelzung der verschiedenen Ansichten führen, aus der sich dann die Theorie der Valenz entwickelte. Für die Typiker war Frankland's Uebertritt ein Gewinn, denn er brachte ihnen fremde Anschauungen mit, welche sich vortrefflich verwerthen liessen. Ich will nicht behaupten, dass jene den letzten grossen Schritt, die Unterscheidung der Atome nach ihrer Valenz nicht auch selbstständig hätten thun können. So wie die Entwicklung wirklich erfolgte, ist der Einfluss Kolbe's, und namentlich auch Frankland's auf die Vertreter der Gerhardt-Williamson'schen Schule (Wurtz, Kekulé und Olding) kaum zu verkennen. Beides war nöthig, um die Bedeutung der Formeln zu dem zu machen, was sie später wurde, zumal da Williamson, der Einzige, welcher damals schon mehr als Umsetzungsformeln schreiben wollte, sich von der weiteren Entwicklung der Chemie fernhielt.

Zweckmässig dürfte es sein, Ihnen den durch Frankland vorbereiteten Uebergang der Paarlingstheorie zu einer typischen Anschauung gleich jetzt darzulegen; ich brauche dann, wenn ich auf die Atomicitätsbetrachtungen und Structurformeln eingehe, mich nur auf Kolbe's Ansichten zu beziehen, und kann seinen Einfluss besser hervorheben.

---

[43]) Ann. Chem. Pharm. LIII, 1. — [44]) Comptes rendus par Laurent et Gerhardt 1845. — [45]) Annalen der Chemie und Pharm. XXIV, 40, 56, 268.

Es war für Kolbe keine leichte Aufgabe, Frankland in seinen neuesten Entwicklungsstufen zu folgen; annehmen, dass die Affinität der Elemente stets durch dieselbe Zahl von Atomen ohne Rücksicht auf deren chemischen Charakter gesättigt werde, hiess die elektrochemische Theorie vollständig aufgeben, hiess erklären, dass die elektrochemische Natur der Elemente ohne Einfluss sei auf die Entstehung von Verbindungen. Dazu konnte sich Kolbe nicht sofort entschliesen[46]); in seinem Lehrbuch sucht er, die Prämissen der Frankland'schen Argumentation anerkennend, diese durch neue Hypothesen mit den elektrochemischen Grundsätzen zu vereinigen[47]), und erst im Jahre 1857 bekennt er sich zu Frankland's Auffassungen[48]), welche er weiter ausführt und namentlich für die organische Chemie verwerthet. Die eingehende Darlegung

---

[46]) Kolbe, Lehrbuch der Chemie 1854, I, p. 20 u. ff. — [47]) Als Beleg für diesen Satz, den Kolbe als irrthümlich angriff (Journal f. prakt. Chemie XXIII, p. 363) lasse ich folgende Stelle aus Kolbe's Lehrbuch I, p. 23 folgen: „Frankland hat folgern zu müssen geglaubt, dass in dem Kakodyl, Stickmethyl, Stannäthyl u. a. eine wahre Vertretung verschiedener Sauerstoffatome durch ebenso viel Methyl oder Aethyl stattfinde, mit anderen Worten, dass die Kakodylsäure Arseniksäure sei, welche 2 At. Methyl an der Stelle von 2 At. Sauerstoff enthalte, und dass das Stannäthyloxyd nach der rationellen Formel $Sn \frac{C_4 H_5}{O}$ zusammengesetzt betrachtet werden müsse, worin sich die Substitution von 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Aethyl ausspricht. So wenig man dieser Annahme beistimmen kann, so lässt sich doch nicht bezweifeln, dass hier eine Gesetzmässigkeit obwaltet. Berücksichtigung verdient vielleicht der Umstand, dass, wie bekannt, gerade diejenigen Elemente, welche in der elektrochemischen Spannungsreihe dem Kalium zunächst stehen, nämlich die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, sich mit Sauerstoff in nur wenigen Proportionen verbinden, während die auf der entgegengesetzten Seite, wie Chlor, Schwefel, Stickstoff, Phosphor etc. umgekehrt Sauerstoff gerade in sehr vielen Verhältnissen aufnehmen. Wenn daher eins dieser Elemente durch Paarung mit Wasserstoff oder mit Aetherradicalen hinsichtlich seines elektrochemischen Charakters und seiner Affinitäten dem Kalium näher rückt, so wird man seine Eigenschaft, jetzt weniger Sauerstoffatome zu binden, als zuvor, als Folge dieser veränderten Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe vielleicht weniger befremdend finden, wenngleich damit noch keineswegs erklärt ist, wie es kommt, dass sich die Zahl der Paarlings- und Sauerstoffatome zu einer bestimmten Zahl regelmässig ergänzt." — [48]) Annalen der Chemie und Pharm. CI, 257.

der so gewonnenen Anschauungen giebt er aber erst 1859 in seiner an neuen Ideen reichen Abhandlung: „Ueber den Zusammenhang der organischen und anorganischen Verbindungen“ [49]).

Frankland hatte die metallhaltigen Radicale mit den entsprechenden Oxyden verglichen; Kolbe sagt jetzt aus, dass „die organischen Körper durchweg Abkömmlinge anorganischer Verbindungen sind und aus diesen zum Theil durch einfache Substitutionen entstehen“. Indem er einen von Liebig hingeworfenen Gedanken [50]) ausführt, leitet er die Kohlenstoffverbindungen von der Kohlensäure, die Schwefelverbindungen von der Schwefelsäure ab. Die experimentellen Grundlagen zu diesen Anschauungen gehören theils Mitscherlich [51]), theils ihm selbst (vergl. S. 241 u. f.), theils Wanklyn [52]) an, dem es gelungen war, aus Natriumäthyl und Kohlensäure Propionsäure darzustellen.

Kolbe bediente sich schon damals, wie auch noch lange nachher der Gmelin'schen Atom- oder Aequivalentgewichte, indem er gleichzeitig die Moleculargrössen der meisten Verbindungen, den Bestimmungen von Gerhardt, Laurent und Williamson gemäss, adoptirt. Demnach schreibt er die Kohlensäure C_2O_4 und leitet von diesem Anhydrid scheinbar die organischen Verbindungen wie Säure, Aldehyde, Acetone, Alkohole etc. ab. Ich sage „scheinbar“, denn ich werde nachher zeigen, dass dem nicht so ist; vorerst aber gebe ich Kolbe's System in der von ihm gebrauchten Form.

In der Kohlensäure werden intra- und extraradicale Sauerstoffatome unterschieden und dieselbe deshalb $(C_2O_2)O_2$ geschrieben, indem das Kohlenoxyd als Radical der Kohlensäure aufgefasst wird. Wird darin ein extraradicales Sauerstoffatom durch Wasserstoff oder ein Alkoholradical ersetzt, so erhält man die Reihe der fetten Säuren:

$HO, H \quad (C_2O_2)O$ Ameisensäure,
$HO, C_2H_3 \; (C_2O_2)O$ Essigsäure etc.

[49]) Ann. Chem. Pharm. CXIII, 293. — [50]) Ibid. LVIII, 337. — [51]) Ibid. IX, 39. — [52]) Ibid. CVII, 125.

Wird auch das zweite Sauerstoffatom durch ein Alkoholradical ersetzt, so entsteht ein Keton, wird es durch Wasserstoff vertreten, ein Aldehyd:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2O_2 \text{ Aldehyd} \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2O_2 \text{ Aceton.}$$

Durch Substitution von drei Sauerstoff- durch drei Wasserstoff- oder auch durch zwei Wasserstoffatome und ein Radical erhält man die Alkohole:

$$HO \quad H_3 \quad C_2, O \qquad \text{Methylalkohol,}$$

$$HO \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2, O \qquad \text{Aethylalkohol etc.}$$

Fasst man diese Ableitung näher ins Auge, so wird man erkennen, dass Kolbe's Verfahren nicht vollständig gerechtfertigt ist. Durch Vertretung eines Sauerstoffatoms der Kohlensäure durch Wasserstoff entsteht HC_2O_3 und nicht Ameisensäure. Kolbe hat eben von den Dualisten den Missbrauch übernommen, HO bald hinzuzufügen, bald wegzulassen. Freilich giebt er einen Grund für sein Verfahren an, indem nach ihm die Basicität einer Verbindung (also auch die Anzahl von HO) durch die Zahl der extraradicalen Sauerstoffatome bestimmt ist; so ist Salpetersäure einbasisch, denn sie ist $(NO_4)\,O$ Schwefelsäure zweibasisch, weil sie zwei extraradicale Sauerstoffatome enthält $(S_2O_4)\,O_2$; die Phosphorsäure ist dreibasisch $(PO_2)\,O_3$.

Da nach dieser Auffassungsweise jedes Sauerstoffatom ausserhalb des Radicals einmal HO mit sich führt, wird, wenn Kolbe von der Vertretung eines solchen spricht, stets $O + OH = O_2H$ substituirt, und so aufgefasst lässt sich die Betrachtung streng logisch durchführen. Man muss aber dann von dem hypothetischen Kohlensäurehydrat $2HO, (C_2O_2)\,O_2$ ausgehen.

Durch Vertretung von

O_2H durch H	erhält man	$HO, H(C_2O_2)\,O$	Ameisensäure,
O_2H „ C_2H_3	„ „	$HO, (C_2H_3)\,(C_2O_2)\,O$	Essigsäure,
$2\,O_2H$ „ H_2	„ „	$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$	Methylaldehyd,

$2\,O_2H$ durch $(C_2H_3)_2$ erhält man $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O_2$ Aceton,

O_2H durch H u. von O_2 durch H_2 HO, H_3C_2, O Methylalkohol,

O_2H durch C_2H_3 u. v. O_2 durch H_2 $HO, \left.\begin{matrix}H_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2, O$ Aethylalkohol.

Beim Uebergang der Alkohole in die zugehörigen Säuren werden die beiden Wasserstoffatome wieder durch Sauerstoffäquivalente ersetzt. Kolbe's Anschauung ist jetzt bestimmter als Williamson's. Während dieser einen Uebergang des Radicals C_2H_5 $(C = 12)$ in C_2H_3O annimmt, entsteht nach Kolbe aus $C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\C_2H_3\end{matrix}\right.$, $C_2\,\begin{matrix}O_2\\C_2H_3\end{matrix}$. Der Unterschied ist wesentlich und führt Kolbe zu der Prognose einer neuen Classe von Alkoholen, welche er mit folgenden Worten ankündigt[53]): „Fasst man die Formeln ins Auge, durch welche ich die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure, des zugehörenden Aldehyds und Alkohols ausgedrückt habe, nämlich:

$$HO\,(C_2H_3)\,(C_2O_2)\,O \quad \text{Essigsäure,}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 \quad \text{Aldehyd,}$$

$$HO\,\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O \quad \text{Alkohol,}$$

so versteht man auf den ersten Blick, wie es kommt, dass von den fünf Wasserstoffatomen im Aethyloxyd des Alkohols bei der Oxydation des letzteren nur zwei Wasserstoffatome und beim Aldehyd nur ein Wasserstoffatom substituirt wird. Es sind eben die selbständig in dem Alkohol und dem Aldehyd stehenden Wasserstoffatome, welche dem oxydirenden Einfluss unterliegen, und welche sich dem Sauerstoff als viel leichter zugängliche Angriffspunkte darbieten, als die übrigen im Methylradical fester gebundenen Wasserstoffatome.

„Obige Vorstellung von der chemischen Constitution der Alkohole eröffnet uns die Aussicht auf die Entdeckung einer neuen Körperclasse, welche, den Alkoholen bezüglich ihrer

---

[53]) Annalen der Chemie und Pharm. CXIII, 305.

Zusammensetzung nahe verwandt, mit diesen voraussichtlich auch einige Eigenschaften theilen werden, in manchen wesentlichen Punkten sich aber verschieden verhalten müssen."

Auch diese neuen Körper lassen sich aus der Kohlensäure oder den fetten Säuren durch Substitution erhalten.

Man hat

$$2HO\ (C_2O_2),\ O_2 \qquad \text{Kohlensäure,}$$

$$HO\ \ C_2H_3\ (C_2O_2)\ O \qquad \text{Essigsäure,}$$

$$HO\ \left.\begin{matrix} H \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\}\ C_2, O \qquad \text{Einfach methylirter Alkohol,}$$

$$HO\ (C_2H_3)_3\ \ C_2, O \qquad \text{Zweifach methylirter Alkohol.}$$

Kolbe geht so weit, das chemische Verhalten dieser hypothetischen Körper voraus zu sagen, nach ihm muss nämlich der einfach methylirte Alkohol durch Oxydation Aceton liefern, mittelst einer Reaction, welche dem Uebergang der normalen Alkohole im Aldehyde analog ist:

$$HO\ \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\ C_2, O \text{ giebt } \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}\ C_2O_2 \quad \text{Aldehyd,}$$

$$HO\ \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}\ C_2\,O \text{ giebt } \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}\ C_2O_2 \quad \text{Aceton.}$$

Alle diese Voraussetzungen haben sich in der glänzendsten Weise gerechtfertigt und haben dadurch auf die Entwicklung der Constitutionsbetrachtungen maassgebenden Einfluss ausgeübt, weshalb ich in der nächsten Vorlesung wieder darauf zurückkommen muss.

Die Existenz mehrbasischer Säuren giebt Kolbe jetzt zu; sie entstehen nach ihm aus zwei „Atomen" Kohlensäure durch Vertretung von zwei extraradicalen Sauerstoffen (also von zweimal O_2H) durch zweiatomige Radicale wie Aethylen, Phenylen etc.[54]). Es ist

---

[54]) Die Annahme von mehratomigen Alkoholradicalen verdanken wir nicht Kolbe, sondern wie aus den folgenden Entwicklungen hervorgeht, Williamson und Wurtz.

$$\text{Bernsteinsäure } 2HO\,(C_4\ H_4)\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{Phtalsäure } 2HO\,(C_{12}H_4)\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Ebenso leiten sich die dreibasischen Säuren aus drei Atomen Kohlensäure ab durch Vertretung von drei Sauerstoffatomen durch dreiwerthige Radicale.

Von den übrigen höchst interessanten Erörterungen, welche die Abhandlung enthält, erwähne ich noch die Auffassung der Sulfosäuren, bei denen auch jetzt wieder die schon früher betonte Analogie mit den Carbonsäuren hervortritt. Gerade wie diese aus der Kohlensäure entstehen, deriviren jene von der Schwefelsäure. Man hat

$2HO\,(S_2\ O_4)\quad O_2$ Schwefelsäure,

$HO\,(C_2\ H_3)\,(S_2O_4)\ O$ Methylschwefelsäure,

$HO\,(C_{12}H_5)\,(S_2O_4)\ O$ Benzolschwefelsäure.

Die zweibasischen Sulfosäuren entstehen aus zwei Atomen Schwefelsäure:

$$2HO\,(C_2H_2)\begin{pmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{pmatrix}O_2 \text{ Disulfometholsäure,}$$

$$2HO\,(C_{12}H_4)\begin{pmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{pmatrix}O_2 \text{ Disulfobenzolsäure.}$$

Kolbe kennt ausserdem intermediäre Säuren, welche sich von einem Atom Kohlensäure und einem Atom Schwefelsäure ableiten; dahin gehören die Essigschwefelsäure und Benzoëschwefelsäure:

$$2HO\,(C_2\ H_2)\begin{pmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{pmatrix}O_2 \text{ Essigschwefelsäure,}$$

$$2HO\,(C_{12}H_4)\begin{pmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{pmatrix}O_2 \text{ Benzoëschwefelsäure.}$$

Diese Auffassung giebt eine einfache Erklärung der von Buckton und Hofmann beobachteten Ueberführung der Essigschwefelsäure, eigentlich des Acetonitrils in Disulfometholsäure bei Behandlung mit Schwefelsäure[55]. Es wird dabei C_2O_2 durch S_2O_4 ersetzt.

---

[55]) Annalen der Chemie und Pharm. C, 129.

Auf die anderen Punkte dieser höchst bedeutenden Abhandlung kann ich hier nicht eingehen, muss Ihnen aber das Studium derselben anrathen, da sie voll genialer Ideen ist. Freilich sind auch Ansichten darin vertreten, zu denen ich mich nicht bekennen kann. So hat z. B. Kolbe den Begriff der Mehratomigkeit nicht in der Weise aufgefasst, wie ihn Williamson festgestellt hatte, sonst könnte er nicht fragen, warum nicht auch Aminsäuren mit einbasischem Radical existiren, wenn man wie Gerhardt und Kekulé diese auf den Typus $NH_3 + H_2O$ bezieht[56]. Es kann sich daher nicht darum handeln zu discutiren, ob Kolbe nicht vor Kekulé die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs erkannt habe. Wenn Ersterer auch unbestreitbare Verdienste um die Entstehung der Constitutions- oder, wie man nach Butlerow sagt, Structurformeln hat, so ist doch sein Antheil an der Entwicklung der Begriffe von Atomigkeit (Valenz und Werthigkeit) der Elemente und Radicale kein bedeutender, so viel ich glaube, deshalb, weil er die Unterscheidung zwischen Molecül, Atom und Aequivalent nicht machte, und wie aus dem Ebengesagten hervorgeht, den Begriff des Zusammenhaltens durch mehratomige Radicale damals noch nicht erfasst hatte.

Die Lehre von der Valenz konnte und musste entstehen, sobald man Atom und Aequivalent von einander trennte. Waren die Atome nicht gleichwerthig, so musste die Frage nach der Valenz des einen in Bezug auf ein anderes aufgeworfen werden. Diejenigen also, welche obige Begriffe zuerst von einander schieden, haben den ersten Schritt zu den Atomigkeitsbetrachtungen gethan, und in dieser Beziehung müssen Dumas, Liebig und Laurent genannt werden. Während durch die Substitutionserscheinungen der verschiedene Werth der Elemente erkannt wurde, hat die Theorie der mehrbasischen Säuren zu dem Begriff der mehratomigen Radicale geführt; beide Ansichten halten sich längere Zeit neben einander, ohne wesentliche Einwirkung der einen auf die andere, bis durch Kekulé eine Ver-

---

[56]) Ann. Chem. Pharm. CXIII, 324.

schmelzung zu Stande kam, d. h. bis die Werthigkeit der Radicale durch die der Elemente erklärt wurde.

Schon in der letzten Vorlesung haben wir gesehen [57]), wie Williamson zur Aufstellung des Begriffs von mehratomigen Radicalen geführt wurde. Er benutzte denselben zur Erklärung des Zustandekommens chemischer Verbindungen, indem nach ihm die mehrbasischen Radicale die Fähigkeit besitzen, mehrere Atomgruppen zusammenzuhalten. Nur Wenige verstanden damals die Bedeutung, welche in Williamson's Worten lag, und nur Wenige erkannten die Ausdehnung, welche man ihnen geben konnte. Unter diesen war es besonders Kekulé, dessen Scharfsinn sogleich die Tragweite der Williamson'schen Ideen einsah und sie zur Erklärung seiner 1853 entdeckten Thiacetsäure benutzte [58]).

Derselbe vergleicht die Reactionen von Chlor- und Schwefelphosphor auf Essigsäure, indem er schreibt:

$$5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O + P_2S_5 = 5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} S + P_2O_5$$

$$5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O + 2\,PCl_5 = \frac{5\,C_2H_3OCl}{5\,HCl} + P_2O_5$$

$$(C = 12,\ O = 16,\ S = 32 \text{ etc.}).$$

Daran anknüpfend bemerkt er: „Das Schema zeigt die Beziehungen zwischen den mit den Chlor- und den Schwefelverbindungen des Phosphors erhaltenen Reactionen. Man sieht in der That, dass die Zersetzung im Wesentlichen dieselbe ist, nur zerfällt bei Anwendung der Chloride des Phosphors das Product in Chlorothyl (C_2H_3OCl) und Salzsäure, während bei der Anwendung der Schwefelverbindungen des Phosphors beide Gruppen vereinigt bleiben, weil die den zwei Atomen Chlor äquivalente Menge Schwefel nicht theilbar ist.“

Diese Gesichtspunkte führen Kekulé dazu, für die Richtigkeit der „neuen Atomgewichte“ (Gerhardt's Aequivalente) eine Lanze zu brechen. „Es sind diese“, nach Kekulé, „ein besserer Ausdruck der Thatsachen, als die früher gebräuch-

---

[57]) Vergl. S. 230. — [58]) Annalen der Chemie und Pharm. XC, 309.

liche Schreibart. Selbst wenn man neue Formeln annimmt mit Beibehaltung der alten Aequivalente, so ist nicht einzusehen, warum Phosphorsulfid aus Alkohol Mercaptan erzeugt, während Phosphorchlorid Chloräthyl und Salzsäure bildet (C_4H_5Cl und HCl); warum nicht diese ebenso wie die beiden Gruppen C_4H_5S und HS vereinigt bleiben u. s. w. — Es ist eben nicht nur Unterschied in der Schreibweise, vielmehr wirkliche Thatsache, dass ein Atom Wasser zwei Atome Wasserstoff und nur ein Atom Sauerstoff enthält, und dass die einem untheilbaren Atom Sauerstoff äquivalente Menge Chlor durch zwei theilbar ist, während der Schwefel wie Sauerstoff selbst zweibasisch ist, so dass ein Atom äquivalent ist zwei Atomen Chlor[59])."

Von wesentlichem Einfluss auf die Ausbildung der Theorie mehratomiger Radicale waren die Untersuchungen der metallhaltigen Radicale durch Frankland und dessen Ansichten über Sättigungscapacität (vergl. S. 248), ferner die interessante Abhandlung Odling's über Salze, die wichtigen Arbeiten von Berthelot über das Glycerin und von Wurtz über die Glycole. Wir wollen diese einer näheren Betrachtung unterwerfen.

Odling[60]) bewirkt dadurch einen Fortschritt, dass er die Idee der Polybasicität auch auf Metalle anwendet und für alle Salze, auch für die der Sesquioxyde, für welche Gerhardt Aequivalentformeln geschrieben hatte, wieder Molecularformeln einführt. Er bezieht nicht nur wie Williamson vor ihm die mehratomigen Säuren auf condensirte Typen, sondern er kennt auch mehratomige Basen, die sich in ähnlicher Weise auffassen lassen. So schreibt er z. B.

Wismuthoxyd $\left.\begin{matrix}Bi'''\\Bi'''\end{matrix}\right\}3\,O$, salpeters. Wismuthoxyd $\left.\begin{matrix}3\,NO_2'\\Bi'''\end{matrix}\right\}3\,O$ [61]).

Diejenigen Metalle, welche nach Gerhardt verschiedene Aequivalentgewichte haben, erhalten jetzt mehrere Atomicitäten; Odling kennt z. B. das Eisen ein- und dreiatomig, das Zinn ein- und zweiatomig, wodurch er folgende Formeln erhält:

---

[59]) Annalen der Chemie und Pharm. XC, 314. — [60]) Journal of the Chem. Soc. VII, 1, 1854. — [61]) Durch die kleinen Striche über den Symbolen der Atome deutet Odling deren Atomicität an.

Eisenoxyd $\left.\begin{matrix}Fe_2'''\\Fe_2'''\end{matrix}\right\}O_3$ entsprech. der Citronensäure $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

Eisenoxydul $\left.\begin{matrix}Fe'\\Fe'\end{matrix}\right\}O$ „ „ Salpetersäure $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O.$

Interessant ist auch die Auffassung der Säuren des Phosphors; Odling schreibt:

Gewöhnliche Phosphorsäure $\left.\begin{matrix}PO'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

Pyrophosphorsäure $\left.\begin{matrix}P_2O_2^{VI}\\H_4\end{matrix}\right\}O_5$

Metaphosphorsäure $\left.\begin{matrix}PO'''\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Phosphorige Säure $\left.\begin{matrix}PO'''PH_2'''\\H_4\end{matrix}\right\}O_5$

Unterphosphorige Säure $\left.\begin{matrix}PH_2'''\\H\end{matrix}\right\}O_2.$

Nach Odling steht also die phosphorige Säure zur Pyrophosphorsäure in derselben Beziehung wie unterphosphorige Säure zur Metaphosphorsäure. Ein ähnliches Verhältniss findet statt zwischen Unterschwefelsäure und Schwefelsäure einerseits und Oxalsäure und Kohlensäure andererseits:

$\left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$
Kohlensäure	Oxalsäure	Schwefelsäure	Unterschwefels.

Ungefähr gleichzeitig veröffentlichte Kay, ein Schüler Williamson's[62]), eine Arbeit, offenbar von seinem Lehrer angeregt, welche unser Interesse verdient. Derselbe hatte durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chloroform einen Aether erhalten, welchem er den Namen dreibasischer Ameisensäureäther gab, und der nach folgender Reaction entstanden war:

$$\begin{matrix}CH\\Cl_3\end{matrix} + 3\ \begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\ O = \begin{matrix}CH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\ O_3 + 3\,NaCl.$$

Dabei macht Williamson ausdrücklich darauf aufmerksam, dass in dem neuen Körper die Reste von drei Molecülen Alkohol durch das dreiwerthige Radical CH zusammengehalten sind. Dies war das erste Beispiel eines mehratomigen Kohlenwasser-

62) Proceed. Roy. Soc. VII, 135.

stoffradicals; bald sollte es sich zeigen, wie werthvoll diese Auffassung war. Berthelot, damals mit der Untersuchung des Glycerins beschäftigt, welche in ihren wesentlichsten Theilen 1854 vollendet war[63]), fand das sehr wichtige Resultat, dass das Glycerin sich in drei verschiedenen Verhältnissen mit den Säuren verbinden kann. So war

Monostearin	= 1 Glycerin	+ 1 Stearinsäure	— 2 Wasser
	= $C_6H_8O_6$	+ $C_{36}H_{36}O_4$	— 2 HO
		(C = 6, O = 8)	
Distearin	= 1 Glycerin	+ 2 Stearinsäure	— 4 Wasser
	= $C_6H_8O_6$	+ 2 $C_{36}H_{36}O_4$	— 4 HO
	(In der Abhandlung steht 2 HO)		
Tristearin	= 1 Glycerin	+ 3 Stearinsäure	— 6 Wasser
	= $C_6H_8O_6$	+ 3 $C_{36}H_{36}O_4$	— 6 HO
Monochlorhydrin	= 1 Glycerin	+ 1 Salzsäure	— 2 Wasser
	= $C_6H_8O_6$	+ HCl	— 2 HO
Dichlorhydrin	= 1 Glycerin	+ 2 Salzsäure	— 4 Wasser
	= $C_6H_8O_6$	+ 2 HCl	— 4 HO

Diese Thatsachen interpretirt Berthelot in der folgenden Art: „Meine Versuche beweisen, dass das Glycerin dem Alkohol gegenüber dieselbe Beziehung zeigt, wie die Phosphorsäure der Salpetersäure gegenüber. Während die letzte nur eine einzige Reihe neutraler Salze hervorbringt, erzeugt die Phosphorsäure drei verschiedene Reihen neutraler Salze; die normalphosphorsauren, die pyrophosphorsauren und die metaphosphorsauren. Werden diese drei Reihen von Salzen durch eine starke Säure bei Gegenwart von Wasser zersezt, so entsteht dieselbe Phosphorsäure. Ebenso bildet auch der Alkohol nur eine Reihe neutraler Aether, während das Glycerin drei von einander verschiedene Reihen neutraler Verbindungen erzeugt. Auch diese drei Reihen regeneriren durch ihre Zersetzung in Gegenwart von Wasser das Glycerin."

---

[63]) Comptes rendus XXXVIII, 668; Ann. chim. et phys. (3) XLI, 216; Annalen der Chemie und Pharm. LXXXVIII, 304; XCII, 301.

Dieser Vergleich zwischen Glycerin und Phosphorsäure einerseits, Alkohol und Salpetersäure andererseits ist von grosser Bedeutung, wenn er auch leider durch Hineinziehung von Pyro- und Metaphosphorsäure etwas gestört wird. Die Orthophosphorsäure Odling's[64]) hat mit diesen letzteren weder gleiche Zusammensetzung noch gleiche Basicität, während in den von Berthelot dargestellten Aethern stets dasselbe Glycerin enthalten ist. Glücklicher in der Auffassung dieser bemerkenswerthen Thatsachen war Wurtz, welcher das Glycerin als einen dreiatomigen Alkohol ansieht und ihn $\left.\begin{matrix} C_6H_5''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$ schreibt[65]).
Die von Berthelot untersuchten Verbindungen entstehen nach Wurtz aus diesem Alkohol durch Vertretung von 1, 2 und 3 Wasserstoffatomen durch Säureradicale. Dabei macht er aufmerksam, wie die einatomige Gruppe C_6H_7 durch Verlust von H_2 in den dreiwerthigen Rest C_6H_5 übergeht ($C = 6$, $O = 8$).

Einem genialen Forscher wie Wurtz konnte es nicht entgehen, dass die Existenz ein- und dreiatomiger Alkohole nothwendig die von zweiatomigen in sich schliesst, und er beginnt sofort mit Versuchen, welche die Darstellung solcher Körper zum Zweck haben. Nach seiner Betrachtungsweise musste er in dem noch hypothetischen Alkohol ein zweiatomiges Radical vermuthen; die einwerthige Gruppe C_6H_7 und die dreiwerthige C_6H_5 gaben zur Bildung der einatomigen und dreiatomigen Alhohole Veranlassung; den zweiatomigen Alkoholen mussten die Homologen von C_6H_6 entsprechen[66]). Für die Richtigkeit dieser Ansicht sprachen die zum Theil schon längst bekannten Chlorüre und Bromüre; es handelt sich nur darum, sie in die entsprechenden Oxydhydrate umzuwandeln, und das Ziel war erreicht. Die Wirkung der basischen Oxydhydrate entsprach Wurtz' Hoffnungen nicht; jetzt kamen ihm frühere Erfahrungen zu Hülfe: vier Jahre vorher hatte er eine Reaction entdeckt, um eine ähnliche Umwandlung auszuführen[67]); diese hatte sich

---

[64]) Philos. Mag. (4) XVIII, 368, 1859. — [65]) Annales de Chimie et de Phys. (3) XLIII, 492. — [66]) Vergl. Odling, Journal of the royal Inst. 1855. — [67]) Comptes rendus XXXV, 310; XXXIX, 335. Ann. chim. phys. (3) XLII, p. 129.

seither in mehreren Fällen bewährt[68]), und es sollte sich nun zeigen, dass dieselbe den Namen einer allgemeinen Methode verdiente. Wurtz erhielt nämlich durch Erhitzen von Aethylenjodür mit essigsaurem Silber einen Essigäther, der bei der Zersetzung mit Kali den gewünschten Alkohol lieferte:

$$C_4H_4J_2 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\} O_4 + 2\,AgJ$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\} O_4 + 2\,KHO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\} O_2$$

So gelang Wurtz die Darstellung des ersten zweiatomigen Alkohols, des Glycols[69]) wodurch er reichlich für die Schwierigkeiten der Untersuchung belohnt wurde, denn selten hat die Entdeckung eines einzigen Körpers einen solchen Einfluss auf die Entwicklung der Chemie ausgeübt, selten hat eine einzige Verbindung eine solche Reihe von schönen und nützlichen Untersuchungen hervorgerufen, wie gerade das Glycol. Lassen Sie mich diese Behauptung dadurch rechtfertigen, dass ich Einiges über die Verbindungen, welche mit dem Glycol im nächsten Zusammenhang stehen, mittheile.

Durch Oxydation des Glycols erhielt Wurtz Glycolsäure und Oxalsäure[70]). Die erstere war identisch mit dem Körper, den Horsford zehn Jahre vorher aus dem Glycocoll dargestellt hatte[71]) und dessen Natur durch Strecker bekannt wurde[72]). Ganz ebenso entsteht aus dem Propylglycol die Milchsäure[73]), als deren Formel Wurtz $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$ feststellt, indem er sowohl diese, wie die Glycolsäure, als zweibasische Säuren auffasst[74]). — Von grosser Bedeutung war ferner die Entdeckung des Aethylenoxyds und der Polyäthylenalkohole. Durch Behandlung des aus dem Glycol durch Salzsäure entstehenden

---

[68]) Zinin, Annalen der Chemie u. Pharm. XCVI, 361; Cahours und Hofmann C, 356. — [69]) Comptes rendus XLIII, 199, 1856; vergl. auch XLIII, 478; XLV, 306; XLVI, 244; XLVII, 346. — [70]) Ibid. XLIV, 1306. — [71]) Annalen der Chemie und Pharm. LX, 1. — [72]) Ibid LXVIII, 55; vergl. Socoleff und Strecker LXXX, 38. — [73]) Comptes rendus XLVI, 1228. — [74]) Strecker hatte (Ann. der Chemie u. Pharm. LXXXI, 247) die Formel der Milchsäure doppelt so gross angenommen.

Glycolchlorhydrins $\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$ mit Kalilauge[75]) erhielt Wurtz den Aether des zweiatomigen Alkohols, der sich zu diesem wie das Anhydrid der Schwefelsäure zu ihrem Hydrat verhält:

$C_4H_4O_2$ Aethylenoxyd	$S_2O_4 \, . \, O_2$ Schwefelsäureanhydrid
$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ Glycol	$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ Schwefelsäurehydrat.

Durch Erhitzen des Aethylenoxyds mit Glycol stellt dann Wurtz die Polyäthylenalkohole dar[76]), welche Lourenço kurz vorher aus Aethylenbromür und Glycol erhalten hatte[77]). Die Wichtigkeit dieser Körper wurde durch die aus ihnen bei der Oxydation entstehenden Säuren erhöht[78]); sie waren vortreffliche Beispiele für die Bildung von Substanzen nach condensirten Typen, wie sie denn auch Wurtz später sehr gut zur Erklärung der Silicate zu benutzen verstand[79]). Mit Ammoniak und dessen Analogen endlich erhielt Wurtz aus dem Aethylenoxyd sauerstoffhaltige Basen[80]), welche Körper später durch die Synthese des Neurins aus Glycolchlorhydrin und Trimethylamin[81]) erhöhtes Interesse gewonnen haben.

Die Auffassung des Aethylens als zweiatomiges Radical gab Hofmann ein Mittel[82]), die von Cloëz 1853 dargestellten Basen[83]) richtig zu interpretiren. Sie erschienen jetzt als von zwei Molecülen Ammoniak ableitbare Körper, die also für das Glycol dasselbe sind, was Aethylamin für den Alkohol ist. Durch weiteres Studium dieser Substanzen[84]) ist es Hofmann gelungen, neue Beweise für die Richtigkeit der Theorie mehratomiger Radicale beizubringen, und eine klare Auffassung der verwickelten Metallammoniakverbindungen anzubahnen.

---

[75]) Comptes rendus XLVIII, 101; XLIX, 813; L, 1195; LIV, 277. — [76]) Ibid. XLIX, 813. — [77]) Ibid. XLIX, 619. — [78]) Annales de Chimie et de Phys. (3) LXIX, 317. — [79]) Repert. de Chimie pure II, 449; vergl. auch Leçons sur quelques points de philos. chim., Paris 1864, p. 181. — [80]) Comptes rendus XLIX, 898; LIII, 338. — [81]) Comptes rendus LXV, 1015. — [82]) Ibid. XLVI, 255. — [83]) Instit. 1853, 213; Jahresbericht 1853, p. 468. — [84]) Proc. Roy. Soc. X, 224 u. 594; Comptes rendus XLIX, 781; LI, 234; Proc. Roy. Soc. XI, 278; Comptes rendus LIII, 18 etc.

Es wäre ungerecht, wenn ich diese Betrachtungen schlösse, ohne H. L. Buff's Anrecht in Bezug auf die Erkenntniss der Zweiatomigkeit des Aethylens anzuführen. Mehrere Monate vor Wurtz' erster Veröffentlichung über das Glycol hatte Buff in einer vorläufigen Mittheilung, und einen Monat vorher in einer der Royal Society vorgelegten Abhandlung die zweiatomige Natur der Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ ($C = 6$) zu beweisen gesucht[85]). Er hatte durch Behandlung des Aethylenchlorürs mit Schwefelcyankalium einen Körper von der Formel $C_4 H_4 Cy_2 S_4$ erhalten und dieser erzeugte bei der Oxydation durch Salpetersäure eine mit Buckton's und Hofmann's Disulfätholsäure identische Verbindung[86]), für welche Buff den Namen äthylenschweflige Säure vorschlägt, indem er sie $\left.\begin{array}{r} H \\ C_4 H_4 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} S_2 O_6 \\ \\ S_2 O_6 \end{array}$ formulirt. Die Bildung des Sulfocyanäthylens wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_4 H_4 Cl_2 + 2 \left.\begin{array}{l} Cy \\ K \end{array}\right\} S_2 = \left.\begin{array}{r} Cy \\ C_4 \ H_4 \\ Cy \end{array}\right\} \begin{array}{l} S_2 \\ \\ S_2 \end{array} + 2 KCl.$$

Aus der ganzen Abhandlung geht hervor, dass Buff die zweiatomige Natur des Aethylens erkannt hat, und dass er in dieser Hinsicht vor Wurtz die Priorität beanspruchen kann. Was den experimentellen Beweis dieser Auffassung betrifft, so lassen sich beide Arbeiten kaum vergleichen. Wurtz' Untersuchung der Glycole gehört zu den glänzendsten Leistungen jener Zeit; durch sie ward den Hypothesen über die verschiedene Valenz der Radicale eine Basis geboten, wie sie breiter nicht verlangt werden konnte. Buff's Versuche entsprachen denselben theoretischen Vorstellungen, doch hätten sie wohl niemals zu den Consequenzen führen können, welche aus Wurtz' Arbeiten gezogen wurden.

---

[85]) Annal. Chem. Pharm. XCVI, 302; Proc. Roy. Society, 10. Juni 1856; vol. VIII, 188. — [86]) Ann. der Chemie und Pharm. C, 129.

Dreizehnte Vorlesung.

Idee der Typen. — Erklärung der Natur der Radicale durch die Valenz der Elemente. — Vieratomigkeit des Kohlenstoffs. — Specifische Volume. — Constitutionsformeln. — Scheidung zwischen Atomicität und Basicität. — Isomerien bei Alkoholen und Säuren. — Physikalische Isomerie. — Wasserstoffärmere Körper.

Ich habe mich in der letzten Vorlesung damit beschäftigt, Ihnen darzulegen, wie durch die Arbeiten von Williamson, Frankland, Kekulé, Odling, Berthelot, Buff und Wurtz die Ansicht von der verschiedenen Werthigkeit der Radicale und Elemente zu einer grossen Bedeutung gelangte. Ich beginne heute damit, Ihnen zu zeigen, wie die Typen durch jene Anschauungen erklärt werden können [1]).

Kolbe hatte damals die Gerhardt'sche Betrachtungsweise als eine willkürliche angegriffen [2]); Wurtz bemüht sich nachzuweisen, dass dem nicht so ist, dass die vier Typen Gerhardt's, welche seiner Ansicht nach auf drei reducirt werden können, die verschiedenen Condensationszustände der Materie repräsentiren. Wurtz nimmt neben dem Typus Wasserstoff H_2, noch die Typen $H_2 H_2$ und $H_3 H_3$ an. Dem ersteren entspricht das Wasser $H_2 O$, welches aus $H_2 H_2$ durch Ersetzung von H_2 durch O entsteht, während das Ammoniak

---

[1]) Annales de Chimie et de Phys. (3) XLIV, 306. — [2]) Lehrbuch der Chemie I, 50.

dreifach condensirten Wasserstoff darstellt, worin die Hälfte dieses Elementes durch den dreibasischen Stickstoff vertreten ist. Da alle diese Molecüle in Gasform denselben Raum erfüllen, so ist Wurtz' Ansicht vollständig gerechtfertigt: ein Atom Wasserstoff nimmt, je nachdem es sich in Körpern befindet, welche dem Typus H_2, H_4 oder H_6 angehören, 1, $^1/_2$ oder $^1/_3$ Volumen ein. Wurtz hält die Existenz von noch stärker condensirten Zuständen der Materie für möglich, geht aber auf die Aufstellung von diesen entsprechenden Typen nicht ein.

Erst 1857, gelegentlich der Erörterungen über die Constitution des Knallquecksilbers, theilt Kekulé mit[3]), dass man sowohl diese wie die der übrigen Verbindungen der Methylreihe, zu welchen nach Kekulé's Versuchen das Knallquecksilber zu rechnen ist, auf den Typus Methylwasserstoff C_2H_4 beziehen kann[4]).

Er schreibt dann:

C_2H_4	C_2H_3Cl	C_2HCl_3	$C_2\ (NO_4)\ Cl_3$
Methylwasserstoff	Methylchlorür	Chloroform	Chlorpikrin

$C_2\ (NO_4)_2Cl_2$	$C_2H_3\ (C_2N)$	$C_2\ (C_2N)\ (NO_4)Hg_2$
Marignac's Oel[5])	Acetonitril	Knallquecksilber.

Hiermit war der Anfang gemacht, allein noch war der Typus C_2H_4 von nur geringem Nutzen. So lange er nicht auf alle Kohlenstoffverbindungen auszudehnen war, konnte keine Rede davon sein, ihn zur Basis eines Systems der organischen

---

[3]) Annalen der Chemie und Pharm. CI, 200. — [4]) (C = 6, O = 8). Kekulé gebraucht jetzt wieder diese Atomgewichte, während er sie vier Jahre vorher für unrichtig hingestellt hatte. — Kolbe legt Werth darauf (Journal f. prakt. Chem. XXIII, S. 374), dass Kekulé damals hervorgehoben, „er gebrauche Typus nicht im Sinne der Gerhardt'schen Unitätstheorie, sondern in dem Sinne, in dem es zuerst von Dumas gelegentlich seiner folgenreichen Untersuchungen über die Typen gebraucht wurde". Ich halte dies für unwesentlich, namentlich da Kekulé in folgenden Worten fortfährt: „Ich will dadurch wesentlich die Beziehungen andeuten, in denen die genannten Körper zu einander stehen, dass der eine unter dem Einflusse geeigneter Agentien aus dem anderen erzeugt oder in den anderen übergeführt werden kann." — [5]) Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII, 16.

Chemie zu machen, was er später wirklich wurde. Noch fehlte der Gedanke, durch welchen solches möglich wurde; vielleicht hatte ihn Kekulé damals schon erfasst und wagte nur nicht, ihn zu veröffentlichen; vielleicht auch war ihm die Hypothese von der Verkettung der Kohlenstoffatome noch nicht gekommen. Jedenfalls müssen seine damaligen Ansichten den 1858 über die Natur des Kohlenstoffs veröffentlichten schon sehr nahe gewesen sein; denn Ende 1857, als er die Typen auf die Mehratomigkeit der Elemente zurückführt[6]), spricht er die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs geradezu aus; allein dies wird nur beiläufig erwähnt und führt ihn nicht zu weiteren Folgerungen.

Endlich im Frühjahr 1858 erscheint jene Abhandlung, welche für unsere Wissenschaft eine so fundamentale Bedeutung erlangt hat[7]). Kekulé beginnt damit, auf die Nothwendigkeit des Studiums der Natur der Elemente hinzuweisen; nur dieses kann seiner Ansicht nach dazu führen, die Basicität der Radicale zu erklären. Für die organische Chemie spielt bei derartigen Betrachtungen der Kohlenstoff die erste Rolle, und so werden denn die Eigenschaften dieses Elementes von Kekulé einer sehr eingehenden Prüfung unterworfen. „Betrachtet man die einfachsten Verbindungen dieses Elementes CH_4, CH_3Cl, CCl_4, $CHCl_3$, $COCl_2$, CO_2, CS_2 und CHN, so fällt es auf, dass die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst mögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines ein-, oder zwei eines zweiatomigen Elementes bindet, dass allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich vier ist. Dies führt zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff vieratomig ist.“ Jetzt tritt auch die Hypothese von dem Zusammenhange der Kohlenstoffatome auf und wird in ganz ausführlicher Weise besprochen: „Für Substanzen, die mehrere Kohlenstoffatome enthalten, muss man annehmen, dass ein Theil der Atome wenigstens durch die Affinität des Kohlenstoffs gehalten werde, und dass die Kohlenstoff-

---

[6]) Annalen der Chemie und Pharm. CIV, 130. — [7]) Ibid. CVI, 129.

atome selbst sich an einander anlagern, wobei natürlich ein Theil der Affinität des einen gegen einen ebenso grossen Theil der Affinität des anderen gebunden wird.

„Der einfachste und deshalb wahrscheinlichste Fall einer solchen Aneinanderlagerung von zwei Kohlenstoffatomen ist nun der, dass eine Verwandtschaft des einen Atoms mit einer des anderen gebunden wird. Von den 2 . 4 Verwandtschaftseinheiten der zwei Kohlenstoffatome werden also zwei verbraucht, um die beiden Atome zusammenzuhalten; es bleiben mithin sechs übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können."

Unter der hier gemachten Voraussetzung lässt sich die Zahl von Valenzen anderer Elemente, welche an n untereinander verbundene Kohlenstoffatome treten können, durch die Gleichung ausdrücken:

$$4n - 2n + 2 = 2n + 2.$$

Freilich gilt Kekulé diese Art der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffpartikeln nicht als die einzige; er macht darauf aufmerksam, dass man im Benzol und dessen Homologen eine dichtere, „die nächst einfache" Aneinanderlagerung annehmen könne.

Zur Charakteristik des Standpunktes, den Kekulé damals einnahm, will ich noch hervorheben, dass er, was den Werth der Formeln betrifft, ein Anhänger Gerhardt's, ist und diese nicht als die Lagerung der Atome ausdrückend, sondern nur als Umsetzungsformeln auffasst. Er behält denn auch die Schreibweise Gerhardt's bei und nimmt wie dieser an, dass für einen Körper mehrere rationelle Formeln möglich sind. Dass durch die Hypothese des vieratomigen Kohlenstoffs diese eine neue Gestaltung erhalten können, weiss Kekulé sehr wohl, doch vermeidet er, darauf näher einzugehen. Solches begreift sich, wenn man bedenkt, dass Kekulé den Symbolen nur diese beschränkte Bedeutung zulegt, indem er glaubt, dass nur die physikalischen Eigenschaften der Körper dazu führen können, Hypothesen über die Lagerung der Atome aufzustellen. Diese

Ansichten haben ein um so grösseres Interesse, als schon früher von sehr gewichtiger Seite behauptet worden war, dass man einer Substanz nicht zwei Formeln beilegen, sie nicht auf verschiedene Typen beziehen könne: Kopp hatte bei der Zusammenstellung der Resultate seiner vortrefflichen Untersuchung [8]) über die specifischen Volume der Flüssigkeiten nachgewiesen, dass sich diese aus der Zusammensetzung berechnen lassen, wenn man jedem Elemente ein gewisses specifisches Volum anweist, welches nicht in allen Fällen das gleiche, sondern von der Rolle, welche das Element in der Verbindung spielt, abhängig ist. So kommen z. B. nach Kopp dem Sauerstoff zwei verschiedene specifische Volume zu, je nachdem er sich im Radical oder ausserhalb desselben befindet. Danach war es für die Berechnung der specifischen Volume von Aldehyden und Acetonen durchaus nicht gleichgültig, ob man sie auf den Wasserstoff- oder auf den Wassertypus bezog, während Gerhardt Beides für zulässig erklärt hatte [9]); die Kopp'sche Regel stimmte nur für ersteren Fall. Kopp hebt dies hervor und weist darauf hin, dass sich gerade hierdurch der Propylaldehyd von dem isomeren Allylalkohol unterscheidet:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5O \\ H \end{matrix}\right\} \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Aldehyd der Propionsäure — Allylalkohol

Es darf gewiss als ein sehr wichtiges Symptom betrachtet werden, dass jetzt die Chemiker der Gerhardt'schen Schule durch physikalische Gründe dahin gedrängt werden, ihren Formeln und Speculationen einen grösseren Werth beizulegen, als ihnen bisher berechtigt erschien. Dazu bedurfte es nun freilich keiner grossen Anregung; so scheint es, als ob schon Couper wirkliche Constitutionsformeln habe schreiben wollen. Dieser hatte nämlich, und zwar unabhängig von Kekulé, die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs benutzend, dargelegt, wie sich

---

[8]) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 1; XCV, 121; XCVI 1, 153, 303; XCVII, 374, und namentlich C, 33. — [9]) Gerhardt, Traité de chimie organique IV, 632 und 805.

daraus die Existenz sehr vieler organischer Verbindungen erklären lasse. Ich möchte diese Abhandlung Couper's[10]) mit der kurz vorher von Kekulé erschienenen vergleichen, und Ihnen zeigen, wie die beiden Forscher, von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, zu sehr ähnlichen Resultaten gelangen. Kekulé war, indem er den geistigen Inhalt der Typen erfasste und erklärte, auf die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs und die gegenseitige Bindung der Atome gekommen. Couper im Gegentheil verwirft die Typen, weil sie ihm den philosophischen Bedingungen, welche man an eine Theorie stellen muss, nicht zu genügen scheinen. Das Gerhardt'sche System beruht nach ihm auf allgemeinen Sätzen, aus welchen die einzelnen Fälle abgeleitet werden, während er nur den umgekehrten Weg für richtig erklärt. Couper hält für nöthig, zuerst die Eigenschaften der Elemente zu studiren und stellt als solche auf

1) die Wahlverwandtschaft, Affinität,
2) die Gradverwandtschaft.

Die letztere regelt die Grenzen der Verbindungsfähigkeit und fällt ungefähr mit dem zusammen, was wir heute Werthigkeit, Valenz oder Atomigkeit nennen. Bei den ferneren Betrachtungen beschränkt sich Couper auf die Bestimmung der Gradverwandtschaft des Kohlenstoffs und glaubt durch sie die organischen Verbindungen erklären zu können. Es sind nun wesentlich zwei Eigenschaften dieses Elementes, welche zu dessen Charakterisirung dienen. 1) Es verbindet sich nur mit einer paaren Zahl von Wasserstoffatomen und 2) vereinigt sich mit sich selbst. Die letztere Behauptung wird durch den Hinweis auf die kohlenstoffhaltigen Körper gerechtfertigt: es kann denselben Wasserstoff, Sauerstoff etc. entzogen und durch Chlor ersetzt werden, ohne dass der Zusammenhalt aufhört, weshalb dieser nicht in den substituirbaren Atomen gesucht werden kann. Das Maximum der mit einem Kohlenstoffatom in Ver-

---

10) Comptes rendus XLVI, 1157; Annales de Chimie et de Phys. LIII, 469.

bindung stehenden Zahl von Atomen ist vier und Couper erhält deshalb als Schema (Typus?) für die organischen Körper

$$nM_4 - mN_2.$$

Diese Betrachtungen genügen zum Verständniss der Couper'schen Formeln, von denen ich einige Beispiele anführen will ($C = 12$, $O = 8$)[11]:

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{l} CH_3 \\ \mid \\ C^{H_2}_{O-OH} \end{array} & \begin{array}{l} CH_3 \\ \mid \\ C^{O_2}_{O-OH} \end{array} & \begin{array}{ll} CH_3 & H_3C \\ \mid & \quad\mid \\ C^{H_2}_{O\,-} & {}^{H_2}_{O}C \end{array} \\
\text{Alkohol,} & \text{Essigsäure,} & \text{Aether,}
\end{array}$$

$$\begin{array}{cccc}
\begin{array}{l} C^{O-OH}_{H_2} \\ \mid \\ C^{H_2}_{O-OH} \end{array} & \begin{array}{l} C^{O-OH}_{O_2} \\ \mid \\ C^{O_2}_{O-OH} \end{array} & N\begin{cases} H \\ C \end{cases} & N\begin{cases} O-OH \\ C \end{cases} \\
\text{Glycol,} & \text{Oxalsäure,} & \text{Blausäure,} & \text{Cyansäure.}
\end{array}$$

Hier begegnen wir zum ersten Male Constitutionsformeln im heutigen Sinne des Worts, Symbolen, welche aus der Erkenntniss der Atomigkeit der Elemente hervorgegangen sind. Dabei muss bemerkt werden, dass die Ansichten, welche durch dieselben über Alkohol und Essigsäure ausgesprochen sind, mit denen Kolbe's[12]) zusammenfallen und dass nur in der Schreibweise Verschiedenheiten liegen.

Diese beiden Abhandlungen von Kekulé und Couper bilden die Grundlagen unserer Anschauungen über den Aufbau der Verbindungen. Durch dieselben erhielt die organische Chemie eine neue Richtung, und sie können als das Wichtigste betrachtet werden, was auf speculativem Gebiete für unsere Wissenschaft in neuester Zeit geleistet wurde. Die Bemühungen seit jener Zeit nämlich waren hauptsächlich darauf gerichtet, das Princip der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs benutzend, zu Vorstellungen über die gegenseitigen Beziehungen der sich bindenden Atome

---

11) Ueber die Eigenschaften des Sauerstoffatoms macht Couper eigenthümliche Hypothesen, offenbar um nicht bei der Salzbildung eine Vertretung des Wasserstoffs durch Metall (eine Reduction des Oxyds) voraussetzen zu müssen. Nach ihm ist $O = 8$ zweiwerthig; die eine Valenz muss aber stets durch Sauerstoff gesättigt sein. Die Grenze der Verbindungsfähigkeit des Stickstoffs wird zu 5 angenommen. — 12) Vergl. S. 253.

zu gelangen, und es muss jetzt meine Aufgabe sein, Ihnen diesen Theil der Entwicklungsgeschichte darzulegen.

Bei diesen Constitutionsbetrachtungen bedurfte man neben der Hypothese über die Natur des Kohlenstoffs einer ganzen Reihe von experimentellen Daten, so dass, da die Kenntniss derselben nur eine lückenhafte war, oft Jahre lange Bemühungen nöthig waren, um für gewisse Körperclassen eine Anwendung der oben dargelegten Principien zur Ermittelung der rationellen Formel zu ermöglichen. Bis heute sogar ist es nicht gelungen, diese Aufgabe vollständig zu lösen; noch immer existiren viele Verbindungen, die nicht in das System einzuordnen sind. Das Wesentlichste aber ist geschehen: man hat sich überzeugt, dass die Lehre von der Atomigkeit als Basis eines Gebäudes brauchbar ist, und wir sind in dieser Beziehung Kekulé zu grossem Danke verpflichtet, der durch sein vortreffliches Lehrbuch den Beweis geliefert hat. Wenn demselben von mancher Seite vorgeworfen wird, dass es in der Durchführung den aufgestellten Principien nicht immer getreu blieb, welche Beschuldigung nicht ganz grundlos ist, so wollen wir hier darauf aufmerksam machen, dass solches nur in Fällen geschah, wo die Thatsachen damals zur endgültigen Entscheidung nicht ausreichten, eine ganz consequente Haltung also kaum möglich war. Doch darf hier darauf hingewiesen werden, dass gerade in jener Zeit, wo mit der Anwendung der Structurformeln viele Schwierigkeiten verbunden waren und häufig Zweideutigkeiten entstanden, Butlerow[13]) und Erlenmeyer[14]) stets mit grosser Energie dafür eintraten.

Es kann nicht die Aufgabe einer historischen Darstellung sein, die Durchführung allgemeiner Principien ausführlich zu verfolgen; sie muss sich auf die Entwicklungsgeschichte des Entstehens und Untergangs leitender Ideen beschränken, während die Aufzählung der Thatsachen und ihre Anordnung unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt den Inhalt der Wissenschaft selbst bilden, und deshalb in Lehrbüchern abgehandelt werden

---

[13]) Zeitschrift für Chemie, 1861, 549; 1863, 500. — [14]) Ibid. VII, 1.

müssen. Hier darf ich mich damit begnügen, Ihnen dasjenige vorzubringen, was wesentlich zur Befestigung des Systems diente, was zu neuen Begriffen oder Ansichten führte, was mit den Principien nicht vereinbar erscheint und eine Erweiterung oder Veränderung der jetzigen Theorien erwarten lässt.

Ich will mit der Besprechung einer Discussion über die Constitution der Milchsäure beginnen, welche innerhalb der Jahre 1858 und 1860 fällt und die Trennung von Atomicität und Basicität bei Säuren nach sich zog. Dem Vorgange Gerhardt's folgend, welcher die Milchsäure als zweibasische Säure auffasste[15], hatten viele Chemiker die Formel der Milchsäure verdoppelt und schrieben sie $C_{12}H_{12}O_{12}$ ($C = 6$, $O = 8$), während die interessante Synthese des Alanins und die Ueberführung dieser Verbindung in Milchsäure durch Strecker[16]) die halbirte Formel wahrscheinlicher machte. Für die letztere Ansicht brachte Wurtz durch die Oxydation des Propylglycols einen entscheidenden Grund bei[17]); zugleich schien dadurch auch ihre zweibasische Natur bestätigt, so dass Wurtz schrieb:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Glycol, Glycolsäure ($C = 6$, $O = 8$)

$$\left.\begin{matrix} C_6H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Propylglycol, Milchsäure.

Die Reaction des Fünffach-Chlorphosphors, welche das Chlorid $C_6H_4O_2Cl_2$ lieferte, das durch Alkohol in den Chlormilchsäureäther $\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2, \; Cl$ dem Glycolchlorhydrin entsprechend, überging, war ein neues Argument zu Gunsten dieser Ansicht, während die Dampfdichte des zuletzt genannten Körpers die angenommene Moleculargrösse rechtfertigte[18]).

Kolbe betrachtet die Milchsäure als einbasisch, er nennt sie Oxypropionsäure, indem er zwischen ihr und der Propionsäure dieselben Beziehungen voraussetzt, wie zwischen Oxybenzoësäure

---

15) Gerhardt, Traité I, 682. — 16) Annalen der Chem. und Pharm. LXXV, 27. — 17) Comptes rendus XLV, 306. — 18) Ibid. XLVI, 1228.

und Benzoësäure[19]). Ebenso wie Gerland die Amidobenzoësäure durch salpetrige Säure in Oxybenzoësäure überführen lehrte[20]), kann auch die Milchsäure aus Alanin erhalten werden. Dieses und das Glycocoll sind als Amidosäuren aufzufassen, welche Ansicht durch die von Perkin und Duppa[21]) beobachtete Ueberführung der Bromessigsäure in Glycocoll eine neue Stütze fand, so dass Kolbe schreiben konnte:

$$HO,(C_4H_5)C_2O_2,O;\ HO,\left(C_4\begin{cases}H_4\\NH_2\end{cases}\right)C_2O_2,O;\ HO,\left(C_4\begin{cases}H_4\\O_2H\end{cases}\right)C_2O_2,O$$

Propionsäure, Alanin, Milchsäure.

Die von Wurtz dargestellten Körper sucht Kolbe mit seiner Anschauung in Einklang zu bringen, indem er das Lactylchlorid für Chlorpropionsäurechlorid erklärt, das durch Alkohol in Chlorpropionsäureäther übergeht, wie denn Ullrich aus demselben durch nascenten Wasserstoff Propionsäureäther erhält[22]). Auch die Darstellung von Glycolsäure aus Monochloressigsäure, welche Kekulé gelungen war[23]), hätte Kolbe als zu Gunsten seiner Ideen sprechend anführen können, während Kekulé darin den Uebergang einer einatomigen in eine zweiatomige Säure findet[24]).

Jetzt bringt Wurtz neue Beweise für die Richtigkeit seiner Ansicht[25]); solche findet er in der Existenz der zweibasischen milchsauren Salze, welche von Engelhard und Madrell[26]) und von Brüning[27]) beschrieben worden waren. Weiter gelingt ihm die Darstellung des zweibasischen Milchsäureäthers durch Behandlung von Chlorpropionsäureäther mit Natriumäthylat, des Lactamethans und des Buttermilchsäureäthers. Die Reduction von Milchsäure durch Jodwasserstoff zu Propionsäure, welche Reaction Lautemann entdeckte[28]). und die Ueberführung des Chlorpropionsäureäthers in Alanin[29]) geben dagegen Kolbe neue Anhaltspunkte für die Annahme,

---

[19]) Annalen der Chem. und Pharm. CIX, 257. — [20]) Ibid. XCI, 185. — [21]) Annalen der Chem. und Pharm. CVIII, 106. — [22]) Ibid. CIX, 268. — [23]) Ibid. CV, 286; vergl. auch R. Hoffmann, ibid. CII, 1. — [24]) Vergl. auch Heidelberger Jahrbücher 1858, 339. — [25]) Comptes rendus XLVIII, 1092. — [26]) Annalen der Chem. und Pharm. LXIII, 93. — [27]) Ibid. CIV, 192. — [28]) Ibid. CXIII, 217. — [29]) Kolbe, ibid. CXIII, 220.

dass die Milchsäure eine einbasische Oxysäure sei, welche er als einbasische Säuren definirt, in welchen ein intraradicales Wasserstoffatom durch HO_2, Wasserstoffsuperoxyd, vertreten ist[30]. Die schon mehrfach hervorgehobene Analogie zwischen Carbon- und Sulfonsäuren wird zur Bekräftigung der vertheidigten Ideen benutzt, indem die Milchsäure mit der Isäthionsäure verglichen wird.

Man hat

$HO(C_4H_5)C_2O_2, O$	$HO\left(C_4\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_2, O$
Propionsäure	Milchsäure
$HO(C_4H_5)S_2O_4, O$	$HO\left(C_4\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)S_2O_4, O$
Aethylschwefelsäure	Isäthionsäure.

Bei der Discussion, so weit wir sie jetzt betrachtet haben, bis Anfang 1859, ist Kolbe's Anschauungsweise eher geeignet, den Thatsachen Rechnung zu tragen, als die von Wurtz, namentlich konnte man durch sie die Beziehungen zwischen den Fettsäuren und den Milchsäuren, sowie die Isomerieerscheinungen, welche Wurtz im folgenden Jahre bei den Aethern der letzteren entdeckte[31], vortrefflich erklären. Was Kolbe verkennt, sind die von Wurtz hervorgehobenen Relationen zwischen den Glycolen und diesen Säuren[32], und auch 1860, wo er auf die Constitution der Milchsäure zurückkommt, nimmt er noch denselben Standpunkt ein[33]. Er betont den Unterschied der zwei durch Radicale vertretbaren Wasserstoffatome der Milchsäure und Glycolsäure, giebt aber nicht zu, dass die Wasserstoffsuperoxydgruppen, welche sie enthalten, auch in den Glycolen vorkommen.

Unterdessen war Wurtz einen Schritt weiter gegangen. Er führt die Unterscheidung zwischen Atomigkeit und Basicität bei Säuren ein[34]. Während die erstere durch die Valenz des vorhandenen Radicals bestimmt ist, wird die letztere von

---

30) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXII, 241. — 31) Annales de Chimie et de Phys. LIX, 161. — 32) Vergl. bes. Annalen der Chemie u. Pharm. CIX, 262 etc. — 33) Ibid. CXIII, 306. — 34) Bulletin de la Soc. chim. 13. Mai 1859; Annales de Chimie et de Phys. LVI, 342.

der Anzahl durch Metalle vertretbarer Wasserstoffatome bedingt. Nach Wurtz „hängt die Leichtigkeit, mit der eine Säure Wasserstoff gegen Metall austauscht, nicht nur von der Anzahl Wasserstoffäquivalente ausserhalb des Radicals, von den typischen Wasserstoffatomen, ab, sondern auch von der Natur des Radicals. Mit der Zunahme von Sauerstoff im Radical wird dieses elektronegativer, der typische Wasserstoff basischer (elektropositiver).“

„Man hat

$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$
Glycol	Glycolsäure	Oxalsäure	Glycerin	Glycerinsäure
2 typische Hatome	2 typische H.	2 typische H.	3 typ. H.	3 typische H.
	1 basisches H.	2 basische H.		1 basisches H.

Die Glycerinsäure ist dreiatomig, aber nur einbasisch, die phosphorige und Cyanursäure sind dreiatomig und zweibasisch.“ Uebrigens betrachtet Wurtz die Milchsäure als zweibasisch, als in der Constitution von der Glycolsäure verschieden. Er wird dazu durch die Existenz der von Brüning und Anderen beschriebenen milchsauren Salze genöthigt.

Noch in demselben Jahre erschien die erste Lieferung von Kekulé's Lehrbuch, und da sollte es sich zeigen, wie leicht die Natur der Milchsäuren aufzuklären war, wenn man bis auf die Elemente selbst zurückging, was Kekulé that. Wenn er sich auch der typischen Schreibweise bedient, so wird diese doch durch sogenannte graphische Formeln, welche die Beziehungen der Atome ausdrücken sollen, erläutert. Diese Symbole waren eine neue Sprache, die Constitution der Verbindungen auszudrücken; dieselbe war einige Zeit im Gebrauch, wurde jedoch später wieder durch geschriebene Formeln ersetzt, die sich den von Couper eingeführten nähern. Ich bediene mich hier der letzteren; der Inhalt bleibt natürlich unverändert.

Es ist dann

$\begin{matrix}CH_3\\ \vert\\ CH_2OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH_3\\ \vert\\ COOH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH_2OH\\ \vert\\ CH_2OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}COOH\\ \vert\\ COOH\end{matrix}$
Alkohol	Essigsäure	Glycol	Oxalsäure

Die Beziehungen der Atome in der Glycolsäure ergaben sich für Kekulé durch die von ihm entdeckte Bildungsweise aus

Chloressigsäure; sie lassen sich durch die Formel $\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array}$ darstellen. Dieselbe enthält, wie auch die der Milchsäure, zwei typische Wasserstoffe, d. h., wie Kekulé jetzt erklärt[35]), zwei durch Vermittlung des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff verbundene Wasserstoffatome, welche in ihren Eigenschaften verschieden sind, indem sich der eine wie der typische Wasserstoff der Essigsäure verhält und von zwei Sauerstoffatomen beeinflusst ist, während der andere eine dem typischen Wasserstoff des Alkohols ähnliche Rolle spielt. Die Lösung des Räthsels war jetzt gegeben, denn diese Auffassung erklärte den Anhängern der Atomigkeitslehre alle chemischen Reactionen der Glycolsäure, sowohl deren Beziehung zum Glycol wie auch zur Essigsäure. Kekulé hat einige Jahre später durch die Einwirkung von Bromwasserstoff auf diese Säuren[36]) den Nachweis geliefert, dass sie hierbei ebenso leicht in die zugehörigen Bromüre übergehen, wie die Alkohole, wodurch die früher ausgesprochenen Ansichten über „alkoholischen Wasserstoff“ in diesen Verbindungen eine neue Stütze erhielten. Schon vorher[37]) hatte Perkin die alkoholische Natur der Glycol- und Milchsäure durch die Thatsache, dass Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf den Milchsäureäther einwirke, und durch die Bildung ätherartiger Verbindungen neben Salzsäurentwicklung bei der Behandlung mit Chloracetyl oder Chlorsuccinyl, zu erhärten gesucht. Diese Untersuchungen über Glycol- und Milchsäure sind auch deshalb so wichtig, weil durch sie der Nachweis geführt wurde, dass einer Substanz eine doppelte Function zukommen könne, indem die Eigenschaften sich dann einfach addiren, was immerhin sehr bemerkenswerth ist.

Dass die Kohlensäure, welche homolog mit der Glycolsäure ist, Salze mit zwei Atomen Metall bildet, dass sie eine zweibasische Säure ist, konnte Kekulé auch er-

---

[35]) Kekulé, Lehrbuch der Chemie I, 130 und 174. — [36]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXXX, 11. — [37]) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 161.

klären. Die Formel des hypothetischen Hydrats wurde $CO \begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix}$; beide Wasserstoffatome waren gleichmässig durch den Sauerstoff beeinflusst, es war also kein Grund zu einer Verschiedenheit vorhanden [38]).

Hier muss noch besonders darauf hingewiesen werden, dass Kolbe's Formel der Glycolsäure mit der eben gebrauchten eine grosse Aehnlichkeit hat, wenn man nur den Inhalt und nicht die Form berücksichtigt; es lag wohl an der etwas complicirten Schreibweise, dass Kolbe nicht alle Folgerungen zog, welche in der Formel enthalten waren. Ueberhaupt sollten die Vortheile der Kolbe'schen Betrachtungsweise immer mehr zu Tage kommen: 1862 erhielt Friedel durch Wasserstoffaddition an Aceton einen Propylalkohol [39]), identisch mit dem von Berthelot aus Propylen dargestellten [40]). Kolbe [41]) erkannte diesen sofort als den ersten Repräsentanten der von ihm vorhergesehenen Gruppe von isomeren Alkoholen [42]), gab ihm die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2O, HO$, behauptete seine Verschiedenheit von dem Gährungspropylalkohol Chancel's [43]), hauptsächlich durch einen Oxydationsversuch zu entscheiden, da der neue Alkohol dabei Aceton regeneriren müsse, wie Friedel dieses wirklich nachwies [44]).

Zwei Jahre später kommt Kolbe wieder auf diese Alkohole zurück [45]). Durch Vergleichung der Ammoniakbasen mit den Alkoholen gelangt er zu dem Schlusse, dass ganz ähnliche Isomeriefälle bei diesen wie bei jenen stattfinden müssen:

$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C_2, O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C_2, O, HO$
Methylamin	Methylirter Methylalkohol Methylcarbinol	Aethylamin	Aethylirter Methylalkohol Aethylcarbinol

---

38) Kekulé, Lehrbuch der Chemie I, 739. — 39) Comptes rendus LV, 53; Annalen der Chemie und Pharm. CXXIV, 324. — 40) Comptes rendus XLIV, 1350. — 41) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1862, 687. — 42) Vergl. S. 255. — 43) Annalen der Chemie u. Pharm. LXXXVII, 127. — 44) Rep. Chimie pure V, 247. — 45) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1864, 30; Annalen der Chemie und Pharm. CXXXII, 102.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$$
Bimethylamin

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2, O, HO$$
Zweifach methylirter Methylalkohol Bimethylcarbinol

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N$$
Trimethylamin

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2, O, HO$$
Dreifach methylirter Methylalkohol Trimethylcarbinol.

Kolbe dehnt jetzt seine Betrachtungen auf die Säuren aus und glaubt auch in dieser Classe Isomerieerscheinungen vorhersehen zu können. Etwas früher hatte Frankland durch Behandlung des Oxalsäureäthers mit Zinkäthyl Leucinsäure dargestellt[46]), und diese interessante Synthese hatte in Kolbe die neuen Ideen hervorgerufen. Er fasst die Frankland'sche Säure, wie dieser selbst, als Biäthyloxyessigsäure auf und schreibt $C_2\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} C_2O_2, O, HO$. Ihr entspricht die Biäthylessigsäure. Ebenso kennt Kolbe eine Bimethylessigsäure, die er Isobuttersäure nennt, da sie nach ihm verschieden von der gewöhnlichen Buttersäure ist:

$$C_6H_7(C_2O_2)\,O, HO \qquad \left(C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right.\right) C_2O_2, O, HO$$

Buttersäure — Isobuttersäure.

Von der Formel der Valeriansäure nimmt Kolbe drei Isomere an: die dreifach methylirte Essigsäure, die Methyläthylessigsäure und die Propylessigsäure. Von diesen Verbindungen leiten sich isomere Derivate, z. B. Oxysäuren, ab, zu welchen Kolbe Städler's Acetonsäure zählt[47]).

Diese Ansichten haben ihre volle Bestätigung gefunden, wodurch Kolbe's genialer Forscherblick einen grossen Triumph feierte. Friedel's Acetonalkohol ist der erste hierher gehörige Versuch und deshalb von grosser Bedeutung. Da durch Freund's Synthese die Constitution des Acetons festgestellt war, so konnte über die Formel des neuen Propylalkohols kaum ein Zweifel sein; sie wurde von Erlenmeyer[48]), nach-

---

[46]) Proc. Roy. Soc. XII, 396; Annalen der Chemie und Pharm. CXXVI, 109. — [47]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXI, 320. — [48]) Ibid. CXXXIX, 111.

dem er den Alkohol mit dem aus Glycerin dargestellten identisch gefunden hatte[49]), zur Aufklärung der Constitution des dreiatomigen Alkohols benutzt.

Die Entdeckung der „Hydrate" durch Wurtz[50]) folgte der des Isopropylalkohols unmittelbar nach. Wurtz erhielt sie durch Behandlung der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit Jodwasserstoff und Silberoxyd und studirte ihre Eigenschaften namentlich am Amylenhydrat, dessen Verschiedenheit vom Amylalkohol er nachweisen konnte. Anfangs fasste der berühmte französische Gelehrte diesen Körper als Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Wasser auf und formulirte C_5H_{10}, H_2O, welche Anschauung durch das leichte Zerfallen in diese Bestandtheile gerechtfertigt schien. Später glaubte Wurtz die Verschiedenheit von den normalen Alkoholen dadurch erklären zu können, dass er in den Hydraten die Bindung des einen Wasserstoffatoms anders (weniger innig) voraussetzt, als in den damit isomeren Körpern[51]).

Kolbe hält auch diese Substanzen zu der von ihm vorhergesehenen Gruppe der secundären Alkohole gehörig[52]) und sucht dies durch einen Oxydationsversuch zu beweisen, der ihm aber keine entscheidenden Resultate lieferte. Wurtz[53]), der seinerseits den Versuch auch ausführt, erhält neben Essigsäure Aceton. So blieb die Frage unentschieden[54]), bis erst viel später, im Jahre 1878, Wischnegradzky nachweisen konnte, dass das Amylen-Hydrat zu den tertiären Alkoholen gehört[55]). Diese waren übrigens schon viel früher, im Jahre 1863, von Butlerow[56]) entdeckt worden und zwar durch eine sehr merkwürdige, complicirte Reaction. Es bedurfte daher auch einer grossen Zahl von Untersuchungen Butlerow's und seiner Schüler, um endgültig die Natur dieser Verbindungen und ihre Beziehungen zu den anderen Alkoholen aufzuklären.

---

[49]) Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1864, 642. — [50]) Comptes rendus LV, 370; LVI, 715, 793; ibid. LVII, 479. — [51]) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1864, 419. — [52]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXXXII, 102. — [53]) Comptes rendus LVIII, 971. — [54]) Ibid. LXVI, 1179. — [55]) Annalen d. Chem. u. Pharm. CXC, 328. — [56]) Bulletin de la Soc. chim. 1864, 484; II, 106; V, 582; Annalen der Chemie u. Pharm. CXLIV, 1.

Was die Isomerie in der Fettsäurereihe betrifft so hat Erlenmeyer 1864 den Isobuttersäureäther auf dem von Kolbe vorgeschlagenen Wege erhalten[57]), aber keine entscheidenden Unterschiede zwischen ihm und gewöhnlichem Buttersäureäther aufzufinden vermocht, wärend Morkownikoff später durch ein genaues Studium der Salze die Verschiedenheit constatirte[58]) und ausserdem nachwies, dass die Acetonsäure mit der Oxisobuttersäure identisch ist[59]). Von wesentlicher Bedeutung für diese Frage sind die schönen Synthesen Frankland's und Duppa's. Diesen Forschern ist gelungen, aus der Oxalsäure in Körper der Milchsäurereihe überzugehen, welche sie dann weiter in die entsprechenden Glieder der Acrylsäure verwandelten[60]). Ausserdem haben sie durch Benutzung des von Geuther[61]). entdeckten Acetessigesters Alkoholradicale in die Essigsäure einführen und so deren Homologen gewinnen können[62]). Später hat Wislicenus diese Reactionen aufgeklärt und genauer verfolgt. Durch ihn und seine Schüler wurden zahlreiche Synthesen nach dieser Methode ausgeführt und dadurch die Erkenntniss der Constitution von Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt sehr wesentlich gefördert.

Für alle Constitutionsbetrachtungen ist es aber von entscheidendem Werth, dass durch Schorlemmer[63]) die Identität von Dimethyl mit Aethylwasserstoff festgestellt wurde, und dass auch die zunächst angezweifelte[64]) Identität von Kohlensäureäthern mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen statthat[65]). Erst nach Erledigung dieser Thatsachen konnte eine Gleichheit der vier Valenzen des Kohlenstoffs angenommen werden, die erste Bedingung, um den heute sehr gebräuchlichen „Structurformeln“ Vertrauen zu schenken.

---

[57]) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1864, 642. — [58]) Annalen der Chemie und Pharm. CXXXVIII, 361. — [59]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 434. — [60]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXXXIII, 80; CXXXV, 25; CXXXVI, 1; CXLII, 1. — [61]) Jahresbericht 1863, 323. — [62]) Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 215; CXXXVIII, 204 u. 328. — [63]) Ibid. CXXXI, 76; vergl. auch Carius, ibid. CXXXI, 173, und Schöyen, ibid CXXX, 233. — [64]) Journal f. prakt. Chem. XXII, 353. — [65]) Böse, Ann. Chem. u. Pharm. CCV, 227.

Schon aus den angeführten Arbeiten werden Sie ersehen haben, dass es einer wissenschaftlichen Chemie wesentlich zur Aufgabe fällt, Isomerie-Erscheinungen zu erklären. Derartige Fälle kommen so häufig vor, dass wohl auch der bestorganisirte Kopf nicht im Stande wäre, die Thatsachen zu übersehen, wenn diese ohne jede theoretische Vorstellung an einander gereiht würden. Es hat sich aber gezeigt, dass die graphischen oder Structurformeln sehr wohl geeignet sind zur Erklärung bekannter und zur Prognose neuer Isomerien, und so wird es verständlich, dass sich die Bemühungen der Chemiker mehr und mehr auf die Aufstellung solcher rationeller Formeln richteten. Selbstverständlich kann ich hier nicht allen diesen Bestrebungen Rechnung tragen, ich muss vielmehr darauf bedacht sein, das Princip auseinanderzusetzen, dessen man sich bedient, um aus den Reactionen auf die Constitution zu schliessen. Dieses sagt aus, dass bei den Umsetzungen die gegenseitigen Beziehungen der Atome ungeändert bleiben mit Ausnahme derjenigen, welche gelöst werden, dass aber die eintretenden Atome oder Atomgruppen diese Relationen wieder ausfüllen. Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich diesen Grundsatz als eine neue Form des Laurent'schen Substitutionsgesetzes betrachte [66]; er ist eine Verallgemeinerung desselben, hat aber gleichzeitig einen anderen Sinn dadurch erhalten, dass wir nicht mehr die räumliche Lagerung, sondern nur die gegenseitigen Beziehungen der Atome, d. h. die Art ihrer Bindung, ermitteln wollen. Leider ist kein allgemeiner Beweis dieses Princips gegeben, nicht einmal sind Versuche ausgeführt worden, welche dahin zielen. Seine Richtigkeit, die freilich nicht über jeden Zweifel erhaben ist, wird nur deshalb angenommen, weil die daraus gezogenen Folgerungen vielfach übereinstimmende Resultate ergeben haben, d. h., weil sie für dieselbe Substanz auf identische Formeln führten, welche Bildungsart man auch ins Auge fasste.

Freilich findet eine solche Uebereinstimmung nicht immer

---

[66]) Vergl. Seite 156.

statt, es sind viele Fälle bekannt, bei welchen die Constitution, aus einer Entstehungsart gefolgert, nicht zusammenfällt mit der Formel, die man von einer anderen Bildung oder von den Zersetzungsproducten ausgehend, ableiten kann[67]); wir sind dann gezwungen, bei einer der vorgegangenen Reactionen eine Umwandlung des Körpers in einen isomeren vorauszusetzen, d. h. wir müssen annehmen, dass der oben aufgestellte Grundsatz keine Anwendung findet, dass bei einer Umsetzung die im Molecül verbliebenen Atome ihre gegenseitigen Beziehungen geändert haben. Derartige Fälle verdienen Beachtung. Sie sind geeignet, unseren Glauben an die Richtigkeit des obigen Grundsatzes zu erschüttern, wenn auch versucht wurde, sie ebenfalls als doppelte Umsetzungen, jenem Reactionsprincip entsprechend, aufzufassen. Ein besonderes Interesse gebührt denjenigen Untersuchungen, welche die Bedingungen feststellen, unter denen solche isomere Umwandlungen, sog. Umlagerungen oder Atomwanderungen, im Molecül vor sich gehen und gerade diese zum eigentlichen Gegenstand haben. Von solchen sei hier Hofmann's Arbeit über die Verwandlung der methylirten Aniline in Anilinhomologe[68]) und Demole's Untersuchung über die freiwillige Oxydation von Aethylenderivaten[68a]) erwähnt.

Von grösserer Bedeutung sind übrigens diejenigen Isomerieerscheinungen, welche durch die gebräuchlichen Formeln gar nicht zum Ausdruck gebracht oder veranschaulicht werden können. Beispiele der Art sind schon lange bekannt, einzelne davon auch früher schon eingehend studirt, und man hat neuerdings versucht, nachdem man die Wichtigkeit derselben erkannte, für sie eine besondere Art der Erklärung einzuführen, welche sich freilich an die Valenztheorie anschliesst, diese aber weiter entwickelt und ausbaut. Darauf müssen wir hier näher eingehen.

---

[67]) Vergl. z. B. Carius, Annalen der Chemie u. Pharm. CXXXI, 172; Tollens, ibid. CXXXVII, 311; Friedel und Ladenburg, ibid. CXLV, 190; Linnemann und Siersch, ibid. CXLIV, 137; Butlerow und Ossokin, ibid. CXLV, 257; Simpson, ibid. CXLV, 373; Erlenmeyer, ibid. CXLV, 365 etc. etc. — [68]) Ber. chem. Ges. IV, 742; V, 704 etc. — [68a]) Ibid. XI, 315, 1302 u. 1307.

Schon in der siebenten Vorlesung S. 128 wurde die Entdeckung der mit der Weinsäure isomeren Traubensäure erwähnt. Die Beziehungen beider zu einander festzustellen, bildet den Inhalt einer Untersuchung Pasteur's, welche für den hier zu behandelnden Gegenstand von fundamentaler Bedeutung ist[69]). Er wies nach, dass es vier isomere Weinsäuren giebt, die Traubensäure, die inactive Weinsäure, die Rechts- und Linksweinsäure, dass die beiden letzteren in gleichen, aber entgegengesetzt gebauten (enantimorphen) Formen krystallisiren, dass sie beide den polarisirten Lichtstrahl um gleiche Winkel, aber nach entgegengesetzten Richtungen ablenken, und dass sie zu gleichen Theilen gemengt optisch inactive Traubensäure liefern. Ferner gelang es ihm, die Traubensäure wieder in die zwei optisch wirksamen Weinsäuren zu zerlegen, und zwar nach drei Methoden: 1) Durch Darstellung und Krystallisation des Natronammoniaksalzes, wobei zwei enantimorphe Formen entstanden, die nach der Trennung und Zerlegung die beiden Weinsäuren lieferten. 2) Durch Darstellung der Cinchonicin- und Chinicinsalze. Im ersten Falle krystallisirt zuerst das linksweinsaure, im zweiten das rechtsweinsaure Salz aus. 3) Durch Behandlung einer Lösung von saurem traubensaurem Ammoniak mit Sporen von Penicillium glaucum, wodurch nach der Entwicklung des Pilzes nur Linksweinsäure in Lösung bleibt. Die inactive Weinsäure stellte er durch Erhitzen des weinsauren Cinchonins dar, und von dieser konnte Dessaignes nachweisen, dass sie beim Erhitzen auf 200° wieder theilweise in Traubensäure verwandelt wird[70]).

Thatsachen ähnlicher Art hat man noch bei verschiedenen anderen Körpern beobachtet, so bei den Glycosen, den Terpenen, dem Amylalkohol, der Asparaginsäure u. s. w., doch mit dem Unterschied, dass die entgegengesetzt activen Isomeren ein ungleich starkes Drehungsvermögen für das polarisirte

---

[69]) Ann. Chim. Phys, (3) XXIV, 442; XXVIII, 56; XXXVIII, 437; vergl. auch Pasteur, Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de chimie, Paris 1861. — [70]) Ann. Chem. CXXXVI, 212.

Licht zu besitzen scheinen. Genau die gleichen Verhältnisse wie bei der Weinsäure finden aber nach neuen Untersuchungen von Lewkowitsch bei der Mandelsäure statt[71].

Bei allen diesen Isomerien sind es nur physikalische Eigenschaften, durch welche sich die betreffenden Körper unterscheiden, und Carius[72] hat deshalb für diese Isomerien die Bezeichnung Physikalische Isomerie eingeführt.

In neuerer Zeit haben nun Le Bel[73] und etwas später Van t'Hoff[74] versucht, auch diese Thatsachen aus der Atomicitätstheorie zu erklären, indem sie zunächst den Satz aufstellen, dass Substanzen nur dann optische Activität besitzen, wenn ihr Molecül ein assymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, d. h. wenn ein Kohlenstoffatom darin vorkommt, dessen vier Valenzen an vier verschiedene Atomgruppen gebunden sind. Dieser Satz hat insofern volle thatsächliche Berechtigung, als alle bisher bekannten optisch wirksamen Substanzen assymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Dabei ist aber zu beachten, dass durchaus nicht alle Körper, welche assymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, Drehungsvermögen besitzen, dass also der obige Satz nicht umgedreht und in dieser Art verallgemeinert werden darf. Van t'Hoff hat denselben durch eine geometrische Vorstellung über die Lagerung der Atome im Raume anschaulich zu machen versucht. Darauf kann aber hier nicht näher eingegangen werden.

Vor längerer Zeit hat Rochleder[75] darauf aufmerksam gemacht, dass namentlich eine Classe von Körpern sehr leicht isomere Umwandlungen erleidet; er nannte dieselben lückenhafte Verbindungen, weil sie durch den Austritt von Atomen aus gesättigten Substanzen entstehen. Dieselben werden heute vielfach wasserstoffärmere Körper genannt, und wir wollen

---

[71]) Ber. XVI, 1565 u. 2721. — [72]) Ann. Chem. CXXVI, 214 und CXXXIII, 130. — [73]) Bullet. soc. chim. (2) XXII, 337. — [74]) Bullet. soc. chim. (2) XXIII, 295; vergl. auch La chimie dans l'espace, 1875 Rotterdam. Deutsche Bearbeitung von Herrmann, Braunschweig 1877. — [75]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie XI, 852; XII, 727; ferner ibid. XLIX (2. Abtheilung), 115.

ihnen eine eingehende Betrachtung widmen, da ihr Studium von grossem Interesse ist.

Couper hatte in seiner Abhandlung über die Theorie organischer Verbindungen[76]) dem Kohlenstoff die Fähigkeit zugeschrieben, bald zwei, bald vier Affinitätseinheiten auszuüben; ihm fiel es daher nicht schwer, die Existenz von Verbindungen wie Kohlenoxyd, Aethylen etc. zu erklären. Unter Anderen haben sich Wurtz[77]) und Kolbe[78]) dieser Auffassung angeschlossen. Letzterer leitet die wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe vom Kohlenoxyd als Typus ab, indem er in allen diesen Körpern ein oder mehrere Kohlenstoffatome annimmt, welche mit zwei Affinitäten wirksam sind. Er schreibt $C_2 O_2$ Kohlenoxyd, $C_2 \begin{array}{c}H\\C_2H_3\end{array}$ Aethylen, $C_2 \begin{array}{c}H\\C_4H_5\end{array}$ Propylen, $C_2 \begin{array}{c}H\\C_2H\end{array}$ oder $C_2 \,.\, C_2H_2$ Acetylen.

Kekulé hat anfangs versucht, die wasserstoffärmeren Körper durch eine dichtere Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome zu erklären[79]), später aber bei seinen schönen und wichtigen Untersuchungen über organische Säuren[80]), scheint er der Ansicht geworden zu sein, es seien in diesen Substanzen die Affinitäten des Kohlenstoffs nicht vollständig gesättigt, sondern freie Verwandtschaftseinheiten oder auch Lücken enthalten. Diese Annahme gewann sowohl durch Kekulé's eigene, als auch durch Carius' Versuche[81]), wonach diese Körper sich mit Wasserstoff, Chlor, unterchloriger Säure etc. verbinden können, an Wahrscheinlichkeit, und so wurde die Möglichkeit, directe Additionen einzugehen, ein Kriterium für die Gruppe, welches jedoch nicht entscheidend genannt werden kann, da auch Substanzen, die wir zu den gesättigten zählen, diese Fähigkeit besitzen. Zu den letzteren Verbindungen gehören namentlich Aldehyde und Ketone etc., Körper, welche vollständig an Koh-

---

[76]) Annales de Chim. et de Phys. (3) LIII, 459, vergl. S. 272. — [77]) Leçons sur quelques points de phil. chim. p. 136. — [78]) Lehrbuch der organischen Chemie I, 738; II, 576. — [79]) Lehrbuch der organischen Chemie I, 166. — [80]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXVII, 120; Suppl. I, 129, 338; Suppl. II, 85; CXXX, 1. — [81]) Ibid. CXXIV, 265; CXXVI, 195; CXXIX, 167.

lenstoff gebundenen Sauerstoff enthalten; zur Erklärung der Thatsachen wird hier die Annahme gemacht, dass bei der Addition die Gruppe $(C' = O)'$ in $(C - O)''''$, d. h. ein zweiatomiges in ein vieratomiges Radical übergeht. Spätere sehr eingehende Versuche von Fittig über wasserstoffärmere (ungesättigte) Säuren haben zur Bestätigung der oben erwähnten Ansicht geführt [82]), d. h. sie haben gezeigt, dass man den Thatsachen am besten Rechnung trägt, wenn man, wenigstens in einigen Verbindungen, Lücken, d. h. zweiwerthige Kohlenstoffatome annimmt. Dass eine solche Annahme ganz zu umgehen nicht möglich ist, zeigen das Kohlenoxyd und die von Hofmann [83]) und Gautier [84]) ungefähr gleichzeitig aufgefundene Gruppe der Isonitrile oder Carbylamine. Diese interessanten Körper entstehen sowohl durch Behandlung der Amine mit Chloroform, als auch bei Einwirkung der Alkoholjodüre auf Cyansilber. Sie sind den Nitrilen isomer und ihre Constitution kann nicht anders als durch die Formel

$$N\begin{cases}R\\C\end{cases},$$

die Gautier zuerst vorschlug [85]) und in der R ein einatomiges Alkoholradical bedeutet, dargestellt werden. Wird der Stickstoff dreiwerthig angenommen, wie im Vorhergehenden stets geschah (die Hypothese des pentavalenten Stickstoffs soll in einer der nächsten Vorlesungen besprochen werden), so erscheint der Kohlenstoff zweiatomig oder ungesättigt.

Uebrigens giebt es eine Classe von ungesättigten Körpern, bei welchen ganz allgemein nach Kekulé's Vorgang eine dichtere Bindung der Kohlenstoffatome vorausgesetzt wird. Ich meine die aromatischen Verbindungen. Darunter fasste man früher eine Reihe von Substanzen zusammen, die mit einigen stark riechenden Oelen in näherer chemischer Beziehung stehen.

Kekulé zeigte zunächst, dass alle diese Körper als Abkömmlinge des Benzols aufzufassen sind und dass für ihre

---

[82]) Ann. d. Chemie u. Parm. CLXXXVIII, 95. — [83]) Ann. Chem. Pharm. CXLIV, 114; CXLVI, 107. — [84]) Comptes rendus LXV, 468; Ann. d. Chemie u. Pharm. CXLVI, 119. — [85]) Comptes rendus LXV, 901.

chemische Natur die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs maassgebend ist[86]). Für diese Ansicht sprachen eine ganze Reihe älterer Beobachtungen, wesentlich aber waren synthetische Untersuchungen, welche kurz zuvor von Fittig gemeinschaftlich mit Tollens[87]) und Anderen[88]) ausgeführt worden waren. Dieselben bedienten sich hierzu einer von Wurtz herrührenden Methode[89]), d. h. sie behandelten Gemenge von Bromsubstitutionsproducten der aromatischen Kohlenwasserstoffe und Alkoholjodüren mit Natrium, wodurch ihnen die Darstellung von Homologen der angewandten Körper gelang. Sie konnten so zeigen, dass das Methylbenzol, aus Brombenzol und Jodmethyl erhalten, identisch ist mit Toluol, dass aber Aethylbenzol verschieden ist von Xylol, welches seinerseits in den Eigenschaften dem Methyltoluol oder Dimethylbenzol sehr nahe steht. Auf die weiteren Resultate dieser interessanten Arbeiten brauche ich hier nicht näher einzugehen, da sie erst nach der Publication von Kekulé's Abhandlung erhalten wurden und theilweise in dieser vorhergesehen waren. Dagegen waren für die hier zu besprechenden theoretischen Untersuchungen einige Resultate aus Beilstein's Arbeiten von fundamentaler Bedeutung. So der mit Reichenbach gemeinschaftlich geführte Nachweis[90]), dass die sogenannte Salylsäure, welche man für eine mit der Benzoësäure isomere Benzolcarbonsäure hielt[91]), nur unreine Benzoësäure ist, und dass sich die bisher dargestellten Chlorbenzoësäuren auf drei reduciren lassen[92]).

Das Benzol gewinnt durch Kekulé als Kern der aromatischen Körper eine ganz besondere Bedeutung, und seiner Constitution widmet daher Kekulé eine eingehende Betrachtung. Wir wollen uns damit in der nächsten Vorlesung beschäftigen.

---

[86]) Ann. d. Chemie u. Pharm. CXXXVIII, 129. — [87]) Ann. d. Chemie u. Pharm. CXXXI, 303. — [88]) Ibid. CXXXVI, 303 etc. — [89]) Annales de Chimie et de Phys. (3) XLIV, 275. — [90]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXXXII, 309. — [91]) Kolbe und Lautmann, Annalen der Chem. u. Pharm. CXV, 183; Kekulé, Ann. der Chem. u. Pharm. CXVII, 158; Griess, ibid. CXVII, 34; Cannizzaro, ibid. Supplementb. I, 274. — [92]) Beilstein und Schlun, Annalen der Chemie und Pharm. CXXXIII, 239.

Vierzehnte Vorlesung.

Theorie der aromatischen Verbindungen. — Ortsbestimmungen. — Chinone. — Farbentechnik. — Ringförmige Bindungen. — Constitution der Alkaloide. — Synthese. — Condensationsvorgänge.

Kekulé, ausgehend von der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs, weist darauf hin, dass in den Fettkörpern die Kohlenstoffatome durch je eine Valenz an einander gebunden sind [1]). Die nächst einfache Hypothese, wonach die Kohlenstoffatome abwechselnd eine und zwei Valenzen austauschen und eine geschlossene Kette oder einen Ring bilden, wird für das Benzol angenommen. Von den 24 Affinitäten der 6 Kohlenstoffatome werden 18 zur Kohlenstoffbindung verbraucht. Denn man hat:

$$\frac{6}{2} \cdot 4 + \frac{6}{2} \cdot 2 = 18.$$

Es bleiben 6 Werthigkeiten, welche durch die 6 Wasserstoffatome des Benzols gesättigt werden. Nach Kekulé lässt sich demnach das Benzol als ein regelmässiges Sechseck, dessen Seiten abwechselnd einfach und doppelt sind, auffassen. In den Ecken befinden sich die CH-gruppen.

Diese Vorstellung soll zunächst die verhältnissmässig grosse Beständigkeit des Benzols gegenüber den Kohlenwasserstoffen

---

[1]) Bull. soc. chim. 1865, 104; Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 129; Lehrbuch der organischen Chemie II, 493.

der Fettreihe, die offene Kohlenstoffskelette mit meist einfacher Kohlenstoffbindung darstellen, veranschaulichen. Aus ihr geht weiter der für die aromatischen Verbindungen so überaus wichtige Satz hervor, dass die 6 Wasserstoffatome des Benzols im Molecül symmetrisch gestellt, d. h. dass sie gleichwerthig sind.

Durch Vertretung dieser Wasserstoffe des Benzols entstehen die aromatischen Verbindungen. Aus der Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome folgt aber, dass, wenn nur ein solches Atom vertreten wird, es gleichgültig sein muss, welches die Substitution erleidet, oder mit anderen Worten, es kann von allen Monosubstitutionsproducten des Benzols nur je eine Form existiren. Eine solche Ansicht war erst möglich, nachdem nachgewiesen war, dass Methylbenzol mit Toluol und Benzoësäure mit Salylsäure identisch ist (vergl. S. 290).

Bei der Vertretung von zwei oder mehr Wasserstoffatomen sieht Kekulé's Hypothese zahlreiche Isomere voraus, welche durch die relative Stellung der eingetretenen Atomgruppen veranlasst werden und deren Zahl bestimmt werden kann. So existiren drei Isomere, wenn 2 Atome Wasserstoff des Benzols durch andere Atome oder durch Radicale Ersetzung finden, wobei es gleichgültig bleibt, ob die eingetretenen Atomgruppen identisch oder verschieden sind. Von Trisubstitutionsproducten des Benzols mit gleichen Substituenten sind drei isomere Formen möglich, sechs dagegen, wenn zwei der eingetretenen Atomgruppen von der dritten verschieden sind. Ferner sieht diese Hypothese drei isomere tetrasubstituirte Benzole mit gleichen Substituenten voraus, dagegen nur je eine Form eines Penta- und eines Hexa-Substitutionsproductes, immer vorausgesetzt, dass die Substitution durch gleiche Atome oder Radicale erfolgt. Im Ganzen können demnach durch Vertretung der Benzolwasserstoffe durch ein bestimmtes Element 12 Körper entstehen, was in einem Falle auch thatsächlich erwiesen wurde. Beilstein hat nämlich zeigen können, dass gerade 12 gechlorte Benzole existiren [2]), nachdem vorher schon

---

[2]) Beilstein und Kurbatow, Ann. Chem. CXCII, 228.

nachgewiesen worden war, dass die behauptete Existenz von zwei isomeren Pentachlorbenzolen [3]) irrthümlich sei.

Aus der Constitution des Benzols folgt weiter, dass das Aethylbenzol von den drei möglichen Dimethylbenzolen verschieden sein muss und ferner, dass aus dem Toluol durch Chlor oder Brom zwei verschiedene Classen von Substitutionsproducten darstellbar sein müssen, dadurch charakterisirt, dass in der einen das Halogen einen Wasserstoff des Benzols (Kerns), in der anderen einen Wasserstoff des Methyls (der Seitenkette) ersetzt. Derartige Unterschiede wurden wirklich nachgewiesen [4]), und Beilstein [5]) hat zeigen können, dass, je nachdem Chlor in der Kälte oder in der Siedehitze einwirkt, Körper der einen oder der anderen Art entstehen. Die erste Gruppe von Chlorverbindungen, von denen als Disubstitutionsproducte des Benzols drei Isomere existiren, erlauben keinen Austausch des Halogens gegen Jod, Cyan, Hydroxyl oder andere sauerstoffhaltige Gruppen, während die andere, die als Monosubstitutionsproduct nur durch einen Körper vertreten ist, sich wie ein Chlorür eines Alkoholradicals verhält und sich ebenso leicht wie ein solches in einen Alkohol, einen Aether etc. überführen lässt. Die beiden Formeln

$C_6H_4Cl(CH_3)$	$C_6H_5CH_2Cl$
Chlortoluole	Benzylchlorid

deuten diese Unterschiede an, welche nach Kekulé daher rühren, dass das Chloratom der Chlortoluole in sehr inniger Beziehung mit dem Kohlenstoff, fast von demselben umgeben, in dem Benzylchlorid aber ähnlich wie das Halogen der Alkylchlorüre gebunden ist. Ganz ebenso findet jetzt auch das wesentlich verschiedene Verhalten der Phenole und der aromatischen Alkohole seine Erklärung. Während die Hydroxylgruppe bei den ersteren einen Wasserstoff des Benzols vertritt, gehört sie im Benzylalkohol der Methylgruppe an:

---

[3]) Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. CLXXII, 331. — [4]) Fittig, ibid. CXXXVI, 301; Kekulé, ibid. CXXXVII, 192. — [5]) Beilstein und Geitner, ibid. CXXXIX, 331.

$C_6H_4(OH)CH_3$ — Kresole $C_6H_5CH_2OH$. — Benzylalkohol

Nur der letztere verhält sich wie ein primärer Alkohol und liefert durch Oxydation einen Aldehyd und eine Säure, während die Aether der ersteren hierdurch in Alkyloxybenzoësäuren, $C_6H_4(OR)CO_2H$, übergehen [6]).

Sehr wichtig sind Kekulé's Ansichten über die Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Säuren. „Es werden dabei die an den Kern C_6 als Seitenketten angelagerten Alkoholradicale bei hinlänglich energischer Oxydation in die Gruppe CO_2H umgewandelt. Die Oxydationsproducte enthalten also stets ebenso viele Seitenketten wie die Körper, aus welchen sie erzeugt werden. Bei gemässigteren Oxydationen gelingt es, bei denjenigen Abkömmlingen des Benzols, welche zwei oder mehr Alkoholradicale enthalten, die Oxydation bei der Bildung von Zwischengliedern einzuhalten; es wird nämlich zunächst nur ein Alkoholradical oxydirt, während das andere unverändert bleibt. So liefert das Dimethylbenzol zuerst Toluylsäure und dann Terephtalsäure:“

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}.$$

Xylol Toluylsäure Terephtalsäure

Hervorgehoben zu werden verdient schliesslich, dass Kekulé bei der weiteren Ausarbeitung seiner Ansichten die Constitution der von Mitscherlich entdeckten Azo- [7]) und namentlich auch der von Griess aufgefundenen [8]) und eingehend untersuchten Diazoverbindungen, ebenso wie ihren Zusammenhang aufklärte [9]).

Diese Untersuchungen über aromatische Verbindungen haben auf die Chemie einen mächtigen Einfluss ausgeübt. Das Studium dieser Körper, welches bis dahin eher vernachlässigt war, wurde in den nächsten 10 Jahren von vielen Chemikern fast ausschliesslich bearbeitet. Die zahllosen Isomerie-

---

[6]) Körner, Zeitschr. Chem. 1868, 326. — [7]) Ann. Chem. Pharm. XII, 311. — [8]) Ann. Chem. Pharm. CVI, 123; ibid. CIX, 286; CXIII, 334; CXVII, 1 Suppl. I, 100; CXXI, 257 etc.; vergleiche auch Phil. Trans. 1864, III, 667 etc. — [9]) Lehrbuch II, 703.

erscheinungen, welche früher dieses Gebiet so schwer zugänglich machten, da es nur Wenigen möglich war, die Thatsachen zu überschauen, erhöhten jetzt, nachdem man dafür eine einfache Erklärung hatte, den Reiz dieser Untersuchungen. Und was das Wichtigste ist, durch dieselben wurden Kekulé's Anschauungen im weitesten Umfange bestätigt, in keinem wesentlichen Punkte haben diese eine Veränderung erfahren müssen, vereinzelte widersprechende Angaben konnten sehr bald als unrichtig nachgewiesen werden. Gleichzeitig aber wurden durch die seitdem aufgefundenen zahllosen Thatsachen jene Hypothesen wesentlich erweitert und vervollständigt.

In erster Linie verdient hier das Problem der Bestimmung des chemischen Ortes erwähnt zu werden. Von Kekulé nur angedeutet [10]), ward es in der Folge vollständig gelöst.

Man versteht unter Ortsbestimmung in der aromatischen Reihe die Feststellung der gegenseitigen Beziehungen der in das Benzol eingetretenen Substituenten. Selbstverständlich kann diese Aufgabe erst bei Disubstitutionsproducten einen Sinn haben. Die hier nach Kekulé möglichen drei Isomeren haben die Namen Ortho-, Meta- und Paraverbindung erhalten, und es handelt sich also zunächst darum, wie man sich diese constituirt zu denken habe. Der erste Schritt in dieser Beziehung geschah durch Baeyer [11]), der, nachdem durch Fittig [12]) nachgewiesen worden war, dass das Mesitylen ein Trimethylbenzol ist, aus seiner Bildung die Ansicht ableitet, es seien die drei Methylgruppen symmetrisch im Benzol angeordnet, d. h. es seien Mesitylen und Isophtalsäure Metaverbindungen. Diese Hypothese ward später [13]) durch eine genaue Untersuchung der Substitutionsproducte des Mesitylens erwiesen. Gräbe hat dann durch eingehende Erörterungen und Versuche über die Natur des Naphtalins [14]) für dieses und demgemäss auch für die Phtalsäure zeigen können, dass diese als Orthoverbindungen aufgefasst werden müssen. Durch

[10]) Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 174. — [11]) Ibid. CXL, 306. — [12]) Zeitschrift Chem. 1866, 518. — [13]) Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 163. — [14]) Ibid. CIL, 22.

Ladenburg wurde endlich unter Bezugnahme auf Versuche von Hübner und Petermann[14a]) darauf hingewiesen[15]), dass die Terephtalsäure und Paraoxybenzoësäure in die Parareihe gehören. Ein sehr hübscher und origineller Gedanke zur Lösung dieses Problems rührt von Körner her[16]), der zeigt, dass aus Disubstitutionsproducten mit gleichen Substituenten bei nochmaliger Einführung einer Atomgruppe drei Isomere möglich sind, wenn der ursprüngliche Körper in die Metareihe gehörte, zwei, wenn er eine Orthoverbindung gewesen, während das Paraderivat nur ein einziges solches Trisubstitutionsproduct ermöglicht. Nach dieser Methode hat er selbst die Constitution der Dibrombenzole und Griess[17]) die der Phenylendiamine bestimmt.

Nachdem so bei einigen Verbindungen die Constitution ermittelt war, kam es noch darauf an, diese durch glatte Reactionen mit den übrigen in Beziehung zu setzen, um das Problem bei allen zweifach substituirten Benzolen gelöst zu haben. Nicht nur ist dies vollständig möglich geworden, auch für die höher substituirten Producte hat man die Stellung der Substituenten bestimmt. Bei allen diesen zum Theil sehr ausgedehnten Untersuchungen, die nur durch Mitwirkung vieler Kräfte ausführbar waren, haben die Griess'schen Reactionen (s. oben) sehr wesentliche Dienste geleistet.

Für die Theorie der aromatischen Verbindungen ist es auch von wesentlicher Bedeutung, dass es gelungen ist, ausgehend von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs und einer Reihe genau festgestellter Thatsachen, die zwei für die Constitution des Benzols grundlegenden Sätze zu beweisen, nämlich 1) die Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe und 2) die Symmetrie zweier Wasserstoffatompaare dem dritten Wasserstoffatompaare gegenüber[18]).

[14a]) Ann. chem. Pharm. CIL, 129. — [15]) Ber. chem. Ges. II, 140. — [16]) Gazetta chimica italiana 1874, IV, 305; Jahresbericht 1875, 299. — [17]) Ber. chem. Ges. 1874, 1226. — [18]) Ladenburg, Theorie der arom. Verbind., Braunschweig 1876; und Ladenburg, Ber. chem. Ges. X, 1224; Wroblewsky, Ann. Chem. CXCII, 196.

Es soll hier weiter darauf hingewiesen werden, dass über die Formel des Benzols, d. h. über die gegenseitigen Bindungen der darin enthaltenen Kohlenstoffatome eine längere Controverse entstand, nachdem darauf hingewiesen worden war, dass die Formel Kekulé's den Anforderungen, d. h. jenen oben erwähnten Sätzen nicht vollständig Rechnung trägt[19]). Dadurch hat sich ergeben, dass nur die sogenannte Prismenformel ein klares Bild für die Isomerieverhältnisse in der aromatischen Reihe zu geben im Stande ist, wie sie denn auch nach Thomsen für die Wärmetönungen und nach R. Schiff für die Molecularvolume des Benzols und seiner Derivate einen richtigen Ausdruck gewährt[20]). Nichtsdestoweniger ist die Sechseckformel Kekulé's allgemein beibehalten worden, weil sie in vielen Beziehungen der anderen Formel überlegen ist.

Unter den wichtigen Arbeiten, welche durch Kekulé's Untersuchungen angeregt wurden, gehe ich hier nur auf eine einzige näher ein, welche wohl als die bedeutungsvollste unter diesen angesehen werden darf. Ich meine Gräbe's Arbeit über Chinone.

Kekulé hatte für das von Woskresensky entdeckte Chinon[21]) eine eigenthümliche Ansicht ausgesprochen[22]). Es sollte eine offene Kette von 6 Kohlenstoffatomen enthalten, die aber wie im Benzol abwechselnd einfach und doppelt unter einander gebunden waren. Gräbe[23]) stellte dem eine andere Ansicht gegenüber, wonach das Chinon ein Benzolderivat sei, in welchem 2 Wasserstoff- durch 2 Sauerstoffatome, die sich unter einander binden, ersetzt sind. Er begründet dies namentlich durch Hinweis auf die bereits bekannten Beziehungen des Chinons zum Hydrochinon, und durch die Verwandlung des Chloranils durch Chlorphosphor in Hexachlor-

---

[19]) Ladenburg, Ber. chem. Ges. II, 140. — [20]) Ibid. XIII, 1808; s. auch Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, IV. Band; ferner Schiff, Ann. Chem. CCXX, 303. Nach Schröder (Wiedem. Ann. XV, 667) gilt dies auch für die Molecularrefraction, während nach Brühl (Ann. CC, 229) das Entgegengesetzte statt hat. — [21]) Ann. Chem. Pharm. XXVII, 268. — [22]) Ibid. CXXXVII, 134. — [23]) Ibid. CXLVI, 1.

benzol. Diese Gründe waren so durchschlagend, dass Gräbe's Anschauung allgemein angenommen wurde, wenn es sich auch bald nachher zeigte, dass das Chinon nicht, wie Gräbe meinte, zu den Ortho-, sondern zu den Paraverbindungen gehöre[24]). In der Folge studirte Gräbe auch andere Chinone und kam so zur Untersuchung des Alizarins, dessen Chinonnatur er erweisen wollte. Gemeinschaftlich mit Liebermann zeigte er zunächst, indem sie sich einer von Baeyer[25]) entdeckten Methode bedienten, dass dasselbe nicht, wie man damals glaubte, ein Naphtalinderivat sei, sondern dass es sich vom Anthracen ableite[26]), dass es ein Chinon und zwar ein Dioxyanthrachinon sei. In der Folge gelang ihnen auch die Synthese dieses geschätzten Farbstoffes[27]), der dann alsbald technisch nach einer von Gräbe, Liebermann und Caro ausgearbeiteten Methode gewonnen wurde[28]), was zu einer der grossartigsten Industrien der Gegenwart führte.

Ueberhaupt darf behauptet werden, dass die Theorie der aromatischen Verbindungen von grossem Einflusse auf die Technik, namentlich auf die Farbentechnik, wurde. Denn wenn auch die Anilinfarbenindustrie ganz unabhängig von jenen Untersuchungen, namentlich durch Hofmann's umfassende Arbeiten über das Anilin und der damit homologen Basen, ins Leben gerufen wurde, wenn auch die ersten Anilinfarbstoffe lange vor Kekulé's berühmter Abhandlung entdeckt und verwerthet wurden, das Mauveïn schon im Jahre 1856 durch Perkin[29]) und das Fuchsin 1859 durch Verguin[30]), nachdem es schon früher von Natanson[31]), Hofmann[32]) u. A. beobachtet worden war, so hängt doch ihre Weiterentwicklung innig mit der genaueren Einsicht in die Constitution der aromatischen Verbindungen zusammen. Hier sei mit Rücksicht darauf nur an die Entdeckung des Orthotoluidins durch Rosen-

---

[24]) Petersen, Ber. chem. Ges. VI, 379 und 400. — [25]) Ann. Chem. CXL, 295. — [26]) Ber. chem. Ges. I, 49. — [27]) Ann. Chem. Suppl. 7, 257; Ber. chem. Ges. II, 14. — [28]) Ber. chem. Ges. III, 359. — [29]) Perkin, Zeitschr. Chem. 1861, 700; Ann. Chem. CXXXI, 201. — [30]) Dingl. polyt. Journ. CLIV, 236 und 397. — [31]) Ann. Chem. Pharm. XCVIII, 297. — [32]) Jahresber. 1858, 351.

stiehl[33]) und an die Aufklärung der chemischen Natur des Rosanilins erinnert, welche durch Hofmann[34]) angebahnt, schliesslich E. und O. Fischer[35]) gelang.

Auch die Fabrikation anderer Farbstoffclassen, wie die der Phenolfarbstoffe, welche ihren ersten Repräsentanten in der durch Kolbe und Schmitt[36]) und gleichzeitig durch J. Persoz[37]) entdeckten Rosolsäure haben, und welche durch die von Baeyer[38]) aufgefundenen und studirten Phtaleïne eine grosse Ausdehnung erlangten, ebenso wie die der Azofarbstoffe, welche fast ausnahmslos mit Griess' wichtigen Arbeiten im Zusammenhange stehen, ist unabhängig von jeder Theorie entstanden, aber immerhin durch diese gefördert worden.

Viel directer aber ist der Einfluss gewesen, den Kekulé's Auffassung der aromatischen Verbindungen auf die Ansichten über die complicirteren Kohlenwasserstoffe ausübte.

In einer interessanten Abhandlung über aromatische Säuren, welche eine Kritik der Kekulé'schen Anschauungen enthält, giebt Erlenmeyer[39]) dem Naphtalin, $C_{10}H_8$, die folgende Formel:

```
  H   H           H   H
←—C══C—C══C—C══C—→
            |    |
           HC   CH
            ||   ||
           HC—CH
```

Danach konnte man es sich aus zwei Benzolsechsecken mit zwei, beiden gemeinschaftlich angehörenden Kohlenstoffatomen zusammengesetzt denken. Gräbe hat diese Auffassung durch experimentelle und theoretische Untersuchungen sehr wahrscheinlich gemacht[40]). Für sie spricht auch Aronheim's Synthese des Naphtalins aus Phenylbutylen[41]) und namentlich

---

[33]) Zeitschr. Chem. 1868, 557; ibid. 1869, 190. — [34]) J. pr. Chem. LXXXVII, 226; Jahresber. 1863, 417; ibid. 1864, 819. Ann. Chem. Pharm. CXXXII, 160 und 289. — [35]) Ann. Chem. CXCIV, 242. — [36]) Ibid. CXIX, 169. — [37]) Franz. Patent v. 21. Juli 1862. — [38]) Ann. Chem. CLXXXIII, 1 und CCII, 36. — [39]) Ibid. CXXXVII, 327. — [40]) Ibid. CXLIX, 1. — [41]) Ann. Chem. CLXXI, 233.

Fittig's Synthese des α-Naphtols [42]), die Sechseckformel für das Benzol vorausgesetzt. — Diese Anschauung über das Naphtalin führt zur Annahme zweier isomerer Monosubstitutionsproducte, und in der That hatte schon Faraday zwei Naphtalinmonosulfosäuren [43]) dargestellt, und seit jener Zeit sind vielfach ähnliche Fälle beobachtet worden. Ja, man hat sogar hier Ortsbestimmungen mit einem sehr hohen Grade von Wahrscheinlichkeit ausführen können und auch hier findet sich jetzt nach einem eingehenden Studium der Naphtalinreihe eine grosse Uebereinstimung zwischen Thatsache und Theorie [44]).

Das Anthracen, die Stammsubstanz so vieler interessanter Verbindungen und werthvoller Farbstoffe ist frühe schon als eine geschlossene Kohlenstoffkette, als ein „vom Benzol ableitbarer Kern" erkannt worden. In ihrer ersten Mittheilung über den Zusammenhang zwischen Alizarin und Anthracen haben Gräbe und Liebermann [45]) eine Formel für das Anthracen aufgestellt, wonach dasselbe als Tribenzol erscheint, d. h. als aus drei Molecülen Benzol entstehend, die vier gemeinschaftliche Kohlenstoffatome besitzen. Später, in ihrer ausführlichen Abhandlung, haben sie neben dieser noch eine andere ähnliche Formel für das Anthracen gegeben, welche ihnen allerdings damals weniger wahrscheinlich schien. Nach der Entdeckung des dem Anthracen isomeren Phenantrens und dem eingehenden Studium desselben, welches wir den etwa gleichzeitigen Untersuchungen von Gräbe und Glaser [46]) und Fittig und Ostermeyer [47]) verdanken, wurde die erste Anthracenformel als dem Phenantren zugehörig erkannt und für das Anthracen die zweite Formel beibehalten.

---

[42]) Fittig und Erdmann, Ber. chem. Ges. XVI, 43; Ann. Chem. CCXXVII, 242. — [43]) Ann. chim. phys. XXXIV, 164. — [44]) Vergl. bes. Reverdin und Nölting, Ueber die Constitution des Naphtalins, Genf 1880; ferner Liebermann und Dittler, Ann. Chem. CLXXXIII, 228. — [45]) Ber. chem. Ges. I, 49. — [46]) Ber. chem. Ges. V, 861 und 968; Ann. Chem. CLXVII, 131. — [47]) Ber. chem. Ges. V, 933; Ann. Chem. CLXVI, 361; vergl. auch Hayduck, Ann. Chem. CLXVII, 177.

Dieselbe entspricht allen Anforderungen, was hier bei den zahlreichen Isomerien der Anthracengruppe geradezu erstaunlich ist, auch vermag sie ein anschauliches Bild der schönen durch Kekulé und Franchimont[48]), durch Baeyer und Caro[49]) und durch Picard[50]) ausgeführten Synthesen von Anthrachinon, Alizarin, Chinizarin und Purpurin zu geben, indem sie die Beziehungen zwischen Phtalsäureanhydrid und Anthrachinon sehr klar zum Ausdruck bringt.

Ferner ist jetzt die Constitution von Fluoren, Fluoranthen, Chrysen und Reten und dadurch ihre Beziehungen zum Benzol aufgeklärt. Das von Berthelot entdeckte Fluoren[51]), $C_{13}H_{10}$, ist von Fittig[52]) bei der Destillation des Diphenylenketons über Zinkstaub erhalten und dadurch als Diphenylenmethan, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\! > CH_2$, erkannt worden. Das von Goldschmidt[53]) aus dem Stupp isolirte Fluoranthen (Idryl), $C_{15}H_{10}$, welches sich auch in dem Steinkohlentheer findet[54]), ist vielleicht ein Diphenylenpropylen,

$$\begin{matrix} C_6H_4—CH \\ | \quad / \quad | \\ | \quad / \quad CH. \\ | \quad / \quad \| \\ C_6H_4—CH \end{matrix}$$

Das Chrysen, $C_{18}H_{12}$, ist durch eine von Gräbe ausgeführte Synthese[55]) als ein Naphtylenphenantren, $\begin{matrix} C_6H_4—CH \\ \| \\ C_{10}H_6—CH \end{matrix}$, erkannt, d. h. als ein Phenantren, worin die eine Phenylengruppe durch eine Naphtylengruppe ersetzt ist. Das Reten, $C_{18}H_{18}$, endlich ist nach Untersuchungen von Bamberger und Hooker[56]) ein Methyl-Propyl-Phenantren, $\begin{matrix} CH—C_6H_4 \\ \| \\ CH—C_6H_2 \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} \end{matrix}$.

48) Ber. chem. Ges. V, 908. — 49) Ibid. VII, 972 und VIII, 152. — 50) Ibid. VII, 1785. — 51) Ann. Chem. Suppl. V, 371. — 52) Ber. chem. Ges. VI, 187; Ann. Chem. CXCIII, 134. — 53) Ber. chem. Ges. X, 2022. — 54) Fittig und Gebhardt, Ber. chem. Ges. X, 2143; Ann. Chem. CXCIII, 142; Fittig und Liepmann, ibid. CC, 3. — 55) Ber. chem. Ges. XII, 1078. — 56) Ibid. XVIII, 1024 und 1750; Ann. Chem. CCXXIX, 102.

Man kann danach wohl kaum zweifeln, dass auch die anderen hochmolecularen, aber nur ungenügend bekannten Kohlenwasserstoffe, wie Pyren, Picen etc., in ähnlicher Weise sich vom Benzol ableiten lassen werden.

Von vielleicht noch grösserer Wichtigkeit als diese Untersuchungen, scheinen andere zu werden, welche einen Zusammenhang zwischen stickstoffhaltigen Verbindungen, namentlich den Alkaloiden und dem Benzol erkennen lassen. Dieses Gebiet, erst vor wenigen Jahren erschlossen, hat schon so viele bemerkenswerthe Resultate aufzuweisen, dass es hier nicht umgangen werden darf.

Die Analogie der Formeln von Benzol, C_6H_6, und Naphtalin, $C_{10}H_8$ einerseits, mit Pyridin, C_5H_5N, und Chinolin, C_9H_7N andererseits, gab der Hypothese Raum, es leiteten sich die letzteren Verbindungen aus den ersteren dadurch ab, dass je eine CH-gruppe durch N ersetzt würde und es wurden so für Pyridin und Chinolin die beiden folgenden Formeln aufgestellt:

Pyridin   Chinolin.

Diese Ansicht wurde durch Privatmittheilungen Körner's bekannt und gilt meist als Körner'sche Hypothese. Veröffentlicht wurde sie zuerst durch Dewar [57]).

Eine grosse Zahl von Thatsachen können jetzt als Begründung derselben angegeben werden und davon mögen die wichtigsten hier Erwähnung finden.

Schon Anderson, der Entdecker des Pyridins, hat neben diesem noch eine Anzahl homologer Basen in dem Thieröl gefunden [58]). Die weitere Erforschung des Knochentheers ergab

[57]) Zeitschr. Chem. 1871, 117. — [58]) Ann, Chem. LX, 86; LXX, 32; LXXV, 82; LXXX, 44; XCIV, 358; s. auch Unverdorben, Pogg. Ann. XI.

bisher nur Methylpyridine [59]), ähnlich wie im Steinkohlentheer nur Methylbenzole enthalten sind. Man kennt aber auch schon äthylirte und propylirte Pyridine [60]). Bei der Oxydation verhalten sich diese Basen genau wie die alkylirten Benzole, d. h. jede Seitenkette liefert bei genügender Oxydation eine CO_2H-gruppe, so dass man auch hier aus der Basicität der entstandenen Säure auf die Anzahl Seitenketten der oxydirten Base schliessen kann [59, 60]).

Die Isomerieverhältnisse beim Pyridin sind viel complicirter als beim Benzol, da die Wasserstoffatome nicht gleichwerthig sind, sondern, wie Weidel wohl zuerst hervorhob, drei verschiedene Monosubstitutionsproducte existiren müssen [61]). Auch diese Folgerung ist durch das Experiment bestätigt, da drei Monocarbonsäuren [62]), drei Methyl- [63]) und drei Aethylpyridine [64]) bekannt sind. Die Ortsbestimmungen in der Pyridinreihe sind mit ziemlicher Sicherheit von Skraup [65]) ermittelt worden.

Auch die Synthese des Pyridins durch Ramsay [66]), welche der berühmten Synthese des Benzols aus Acetylen durch Berthelot [67]) nachgebildet ist, ebenso wie die von Pyridinderivaten [68]) können als Stützen für die Pyridinformel angeführt werden. Schliesslich ist die Ueberführung von Pyridinderivaten in Benzolabkömmlinge [68a]) in dieser Hinsicht von Wichtigkeit.

Die Chinolinformel ist zunächst durch zahlreiche Syn-

---

[59]) Weidel, Ber. chem. Ges. XII, 1989; Ladenburg und Roth, ibid. XVIII, 47 und 913. — [60]) Williams, Jahresber. f. Chem. 1855, 549; 1864, 437; Cahours und Etard, Comptes rendus XCII, 1079; Ladenburg, Ber. chem. Ges. XVI, 2059; XVII, 772 und 1121, XVIII, 1587; Hofmann, ibid. XVII, 825. — [61]) Ber. chem. Ges. XII, 2012. — [62]) Huber, Ann. Chem. CXLI, 271; Ber. chem. Ges. III, 849; Weidel, ibid. XII, 1989; Skraup, ibid. XII, 2332. — [63]) Weidel, Ber. XII, 1989; Behrmann und Hofmann, ibid. XVII, 2681. — [64]) Wischnegradsky, ibid. XII, 1480; Ladenburg, ibid. XVI, 2059. — [65]) Skraup und Cobenzl, Monatsh. IV, 450; vergl. auch Ladenburg, Ber. chem. Ges. XVIII, 2967. — [66]) Ber. chem. Ges. X, 736. — [67]) Ann. Chimie et Physique (4) IX, 469. — [68]) Hantzsch, Ann. Chem. CCXV, 1; Pechmann und Welsh, Ber. chem. Ges. XVII, 2384; Behrmann und Hofmann, ibid. XVII, 2681. — [68a]) Ladenburg, Ber. chem. Ges. XVI, 2059.

thesen begründet, von denen hier die von Königs[69]) als die erste, dann die von Baeyer[70]) und die für die ganze Gruppe so wichtig gewordene Skraup'sche[71]) Erwähnung finden mögen. Diese letztere beruht auf der Ausführung eines von Gräbe angedeuteten Gedankenganges[72]).

Auch das Chinolin ist der Ausgangspunkt (Kern) einer grossen Zahl von Verbindungen, die in ähnlicher Weise aus diesem entstehen und in dieses verwandelt werden können, wie Benzol in aromatische Verbindungen übergeht und aus diesen erhalten wird.

Hervorgehoben zu werden verdienen noch die Beziehungen zwischen Pyridin und Chinolin, welche denen zwischen Benzol und Naphtalin durchaus analog sind. Wie letzteres durch Oxydation in Benzolorthodicarbonsäure (Phtalsäure) verwandelt wird[73]), so geht das Chinolin bei der Oxydation nach Hoogewerf und van Dorp[74]) in eine Ortho- ($\alpha\beta$-) Pyridindicarbonsäure über.

Von grösster Bedeutung aber ist es, dass die wichtigsten Alkaloide in ähnlicher Weise Derivate des Pyridins und des Chinolins (oder deren Hydroproducte) sind, wie die aromatischen Oele sich vom Benzol ableiten. Die erste hierher gehörige Thatsache ward von Gerhardt 1842 gefunden, indem er das Chinolin als Spaltungsproduct des Chinins, Cinchonins und Strychnins entdeckte[75]). 1867 erhielt Huber durch Oxydation des Nicotins eine Säure $C_6H_5NO_2$[76]), die er drei Jahre später als Pyridincarbonsäure erkannte[77]), was zuerst bezweifelt, dann aber bestätigt wurde[78]). Das von Wertheim und Rochleder durch Spaltung des Piperins entdeckte Piperidin[79]), dessen richtige Formel durch Cahours[80]) und Anderson[81]) festgestellt wurde, deutete Hofmann als Wasserstoffadditions-

[69]) Ber. chem. Ges. XII, 453. — [70]) Ibid. XII, 460. — [71]) Monatsh. I, 317; II, 141. — [72]) Ann. Chem. CCI, 333. — [73]) Laurent, Ann. Chem. Pharm. XIX, 38, und XLI, 98. — [74]) Ber. chem. Ges. XII, 747. — [75]) Ann. Chem. Pharm. XLII, 310; XLIV, 279. — [76]) Ann. Chem. CXLI, 271. — [77]) Ber. chem. Ges. III, 849. — [78]) Weidel, Ann. Chem. CLXV, 328, und Laiblin, ibid. CXCVI, 129. — [79]) Ibid. LIV, 254, und LXX, 58. — [80]) Ibid. LXXXIV, 342. — [81]) Ibid. LXXXIV, 345.

product des Pyridins[82], welche Auffassung durch Königs u. A.[83] bewiesen wurde.

Diese und einige andere Thatsachen, welche die Beziehungen mehrerer natürlicher Basen zum Pyridin unzweifelhaft erscheinen liessen[84], führten Wischnegradsky zu der oben ausgesprochenen Ansicht über die Constitution der Alkaloide[85], welche ein Jahr später von Königs[86] eingehender besprochen und begründet wurde. Seit jener Zeit hat diese Auffassung mehr und mehr Boden gewonnen, namentlich weil eine Reihe sie stützender Thatsachen aufgefunden wurden. So erhielt Weidel durch Oxydation des Berberins eine Pyridintricarbonsäure[87], Gerichten konnte aus dem Narcotin[88] Pyridindicarbonsäure, Ladenburg aus dem Atropin[89] Dibrompyridin abscheiden und Hofmann führte das Coniin in Propylpyridin über[90].

Die Erfolge, welche diese Auffassung des Pyridins und Chinolins aufzuweisen und die Anerkennung, welche sie gefunden hatte, veranlasste eine ähnliche Anschauung noch bei vielen anderen Körpern einzuführen. In erster Linie muss hier der Formel gedacht werden, welche schon 1869 von Baeyer und Emmerling[91] für das Indol[92] der Muttersubstanz der meisten Indigoderivate gegeben wurde:

Indol.

[82]) Ber. chem. Ges. XII, 986. — [83]) Ibid. XII, 2341; Schotten, ibid. XV, 421; Hofmann, ibid. XVI, 58; Ladenburg, ibid. XVII, 156, 388; Ladenburg und Roth, XVII, 513. — [84]) Weidel, Ann. Chem. CLXXIII, 76; Ramsay und Dobbie, Ber. chem. Ges. X, 324. — [85]) Ber. chem. Ges. XII, 1506; vergl. auch Ladenburg, ibid. XII, 947. — [86]) Studien über die Alkaloide, München 1880. — [87]) Ber. chem. Ges. XII, 410. — [88]) Ann. Chem. CCX, 101. — [89]) Ibid. CCXVII, 148. — [90]) Ber. chem. Ges. XVII, 825. — [91]) Ber. chem. Ges. II, 679 — [92]) Baeyer, ibid. I, 17.

Es erschien danach als ein Doppelkern ähnlich dem Naphtalin und Chinolin. Eine grössere Bedeutung erhielt diese Formulirung, nachdem Baeyer und Emmerling[93]) etwas später auch das Pyrrol als „Ring" auffassten. Es war jetzt zwischen Pyrrol und Indol dieselbe Beziehung wie zwischen Pyridin und Chinolin oder Benzol und Naphtalin:

```
HC‗‗‗‗‗‗‗‗‗CH
  ‖C    C‖
  ‖      ‖
HC\      /CH
    \  /
     NH
```

Pyrrol

Man hat:

C_6H_6	$C_{10}H_8$
Benzol	Naphtalin
C_5H_5N	C_9H_7N
Pyridin	Chinolin
C_4H_5N	C_8H_7N
Pyrrol	Indol.

Gleichzeitig wurde auch das von Limpricht entdeckte Tetraphenol[94]) (Furfuran), C_4H_4O, dem Pyrrol analog formulirt, indem die NH-gruppe des letzteren durch O ersetzt gedacht ward. An dieses schliesst sich das neuerdings von V. Meyer entdeckte Thiophen, C_4H_4S, an[95]), das als geschwefeltes Furfuran angesehen wird, und durch seine zahlreichen Abkömmlinge schon jetzt eine grosse Wichtigkeit erlangt hat. Bemerkenswerth ist bei dem Thiophen die Aehnlichkeit, die es selbst und seine Derivate mit dem Benzol und dessen Abkömmlingen zeigt.

Hier sei noch des von Fritzsche entdeckten Carbazols[96]) gedacht, das Gräbe[97]) als ein Fluoren auffasst, in dem CH_2 durch NH ersetzt ist:

```
C6H4\
 |    >NH
C6H4/
```

[93]) Ber. chem. Ges. III, 517. — [94]) Ibid. III, 90. — [95]) Ibid. XVI, 1465. — [96]) Journ. f. pr. Chem. LXXIII, 286; CI, 342. — [97]) Ann. Chem. CLXVII, 125 und CLXXIV, 180.

und des von Gräbe und Caro im Rohanthracen aufgefundenen Acridins[98]), welches neuerdings als ein azotirtes Anthracen[99]) oder Phenantren[100]) angesehen wird.

Schon früher (S. 126) habe ich angegeben, dass alle diese Untersuchungen über die Constitution organischer Körper veranlasst sind durch die zahlreichen Isomerien, welche dem Chemiker auf Schritt und Tritt begegnen, und welche eine Vorstellung über ihre Ursache als Bedürfniss erscheinen lassen. Die Anerkennung, diesem Bedürfnisse in hohem Maasse gerecht geworden zu sein, kann man der Theorie der Valenz oder der Werthigkeit der Elemente nicht versagen, und darin liegt auch ihre grosse Bedeutung, während man andererseits nicht leugnen darf, dass die Grundlagen dieser Lehre weit davon entfernt sind, klar und präcise durchgebildet zu sein, worauf ich in der nächsten Vorlesung noch näher einzugehen beabsichtige. Hier soll aber zunächst darauf hingewiesen werden, dass die Möglichkeit der Erklärung dieser Isomerien nicht nur durch unsere fortgeschrittene theoretische Erkenntniss gegeben ist, sondern dass diese namentlich auch durch das weit grössere experimentelle Material bedingt wird. Und zwar ist dieses zu einem grossen Theile beschafft worden durch eine Methode, die, wenn auch schon seit lange als möglich erkannt, doch erst in neuerer Zeit eine hervorragende Wichtigkeit erlangt hat. Ich meine die Synthese. Diese ist übrigens in manchen Fällen nicht nur Hülfsmittel, sondern das Ziel selbst der Bestrebungen.

Schon in einer früheren Vorlesung (der siebenten) ist der ersten Synthese eines organischen Körpers, des Harnstoffs, durch Wöhler gedacht worden, und der Wichtigkeit, welche dieser Versuch für die gesammte Naturauffassung hatte. Erst viel später sind ähnliche Erfolge bei anderen Körpern erzielt worden, und durch Berthelot's umfangreiches Werk[101]) ist

---

[98]) Ann. Chem. CLVIII, 265. — [99]) Riedel, Ber. chem. Ges. XVI, 1609; Bernthsen und Bender, ibid. XVI, 1803. — [100]) Ladenburg, ibid. XVI, 2061; Gräbe, ibid. XVII, 1370. — [101]) Chimie organique fondée sur la Synthése, Paris 1860.

die Bedeutung dieser Methode in das rechte Licht gesetzt worden. Von ihm rühren auch die Synthesen einiger besonders wichtiger Körper, von Grubengas, von Aethylen, Alkohol, Ameisensäure, Benzol u. a. her.

Dass zur Feststellung der chemischen Natur einer Verbindung die ältere analytische Methode nicht immer ausreicht, hat sich in vielen Fällen gezeigt und für sie bildet die synthetische Methode eine nothwendige Ergänzung. Fast immer geht die erstere voraus, die Synthese aber bedeutet mit wenigen Ausnahmen in der Geschichte eines Körpers einen Abschluss, und meist hat damit das Interesse, welches derselbe der wissenschaftlichen Forschung bietet, sein Ende gefunden.

Von diesem Gesichtspunkte aus verdienen die Synthesen besonders wichtiger Körper hier angeführt zu werden (vergl. p. 123). So wurde 1850 von Strecker das Alanin aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure dargestellt[102]), 5 Jahre später erhielt Zinin das Senföl aus Jodallyl und Rhodankalium[103]), nachdem sein Zusammenhang mit dem Knoblauchöl schon viel früher durch Wertheim festgestellt worden war[104]). Das Glycocoll wurde synthetisch aus Bromessigsäure und Ammoniak durch Perkin und Duppa[105]) dargestellt und nach derselben Methode gewann später Hüfner das Leucin[106]). Synthetische Traubensäure ward von Perkin und Duppa[106a]) aus Dibrombernsteinsäure, synthetische Aepfelsäure von Kekulé[106b]) aus Monobrombernsteinsäure dargestellt. Die Synthese des Taurins verdanken wir Kolbe[107]), der es aus Isäthionsäure darstellte. Das Anthracen wurde von Limpricht durch Kochen von Benzylchlorid mit Wasser zuerst künstlich gewonnen[108]), das Guanidin von Hofmann[109]), der es aus Chlorpikrin und von Erlenmeyer[110]), der es aus Cyanamid

---

102) Ann. der Chemie u. Pharm. LXXV, 29. — 103) Ibid. XCV, 128. — 104) Ibid. LV, 297. — 105) Ibid. CVIII, 112. — 106) Hüfner, Journ. pr. Ch. (2) I, 6. — 106a) Chem. Soc. XIII, 102; Ann. d. Chem. CXVII, 130. — 106b) Ann. d. Chem. CXVII, 120. — 107) Kolbe, Ann. CXXII, 33. — 108) Ann. CXXXIX, 308. — 109) Ber. chem. Ges. I, 145. — 110) Ann. der Chem. CXLVI, 259.

durch Ammoniak erhielt. Das Kreatin gewann Volhard[111]) synthetisch aus der Chloressigsäure, indem er diese durch Methylamin in Sarkosin und letzteres durch Cyanamid in Kreatin verwandelte. Picolin und Collidin wurden von Baeyer[112]) synthetisch aus Aldehydammoniaken dargestellt, die Crotonsäure von Kekulé aus dem Aldehyd[113]), und das Glycerin von Friedel und Silva von dem Aceton ausgehend[114]). Das Glycolchlorhydrin verwandelte Wurtz[115]) durch Trimethylamin in Cholin (Neurin), während Reimer und Tiemann das Vanillin aus dem Guajacol erhielten[116]). Grimaux stellte Allantoin[117]), Alloxantin[118]) und Citronensäure[119]) synthetisch dar und Erlenmeyer jüngst das Tyrosin[120]), Ladenburg das Piperidin[120a]) und Coniin[120b]) und Horbaczewsky die Harnsäure[120c]). Hervorgehoben zu werden verdient die Synthese des Indigblaus durch Baeyer[121]), da sie nicht nur die Herstellung und die Aufklärung der Constitution eines wichtigen Farbstoffs lehrte, sondern auch durch neue und eigenthümliche Reactionen erreicht wurde.

Ganz besondere Beachtung gebührt den allgemeinen Methoden, welche die Synthese ganzer Körpergruppen gestatten und von denen daher die wichtigsten hier mitgetheilt werden sollen.

Der Aufbau von Kohlenwasserstoffen gelang zuerst Frankland[122]); dieser stellte aus Jodmethyl und Zink das Dimethyl (Aethan), aus Jodäthyl und Zink das Diäthyl (Butan) dar. Diese Reaction wurde von Wurtz erweitert, indem er Gemische von Alkyljodüren mit Natrium behandelte[122a]), welche Methode Fittig und Tollens zur Synthese der aromatischen Kohlen-

---

[111]) Zeitschr. f. Chem. 1869, 318. — [112]) Annalen d. Chemie CLV, 283. — [113]) Ibid. CLXII, 92. — [114]) Bullet. soc. chim. XX, 98. — [115]) Ann. Suppl. VI, 116. — [116]) Ber. chem. Ges. IX, 420. — [117]) Ann. chim. phys. (5) XI, 389. — [118]) Jahresber. 1878, 361. — [119]) Comptes rendus XC, 1052. — [120]) Ann. Chem. CCXIX, 161. — [120a]) Ber. chem. Ges. XVIII, 2956 und 3100. — [120b]) Ibid. XIX, 439 und 2578. — [120c]) Monatshefte d. Chem. 1882, 796 u. 1885, 356. — [121]) Ber. chem. Ges. 1880, 2254. — [122]) Ann. d. Chem. LXXI, 171; LXXIV, 41 und LXXVII, 221. — [122a]) Ann. d. Chemie XCVI, 364.

wasserstoffe verwertheten [123]. Diese konnten schon früher nach einer von Berthelot entdeckten Reaction durch Destillation von benzoësauren und fettsauren Salzen erhalten werden [124]. Durch Zincke ward eine synthetische Methode ausgearbeitet, welche die Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit zwei Phenylgruppen gestattet und auf der Einwirkung des Benzylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Zinkstaub beruht [125]. Dieselben können auch nach Baeyer aus Aldehyden und aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Hülfe wasserentziehender Substanzen erhalten werden [126]. Von sehr allgemeiner Anwendbarkeit ist die von Friedel und Crafts entdeckte Methode [127], welche mit Hülfe von Aluminiumchlorid ermöglicht, in einen aromatischen Körper Gruppen sehr verschiedener Art unter Abspaltung von Salzsäure oder Wasser einzuführen und dadurch die Synthese von Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Säuren etc. gestattet.

Die Möglichkeit, in der Reihe der primären Alkohole von einem Gliede zu dem nächst höheren aufzusteigen wurde gegeben durch die Untersuchungen von Pelouze [128], Kolbe und Frankland [129], Piria [130] und Wurtz [131], d. h. durch Verwandlung des Alkohols in Cyanür, Säure, Aldehyd und Alkohol nach folgenden Gleichungen:

$$CNK + C_2H_5SO_4K = C_2H_5CN + SO_4K_2$$
$$C_2H_5CN + KOH + H_2O = C_2H_5CO_2K + NH_3$$
$$C_2H_5CO_2K + CHO_2K = C_2H_5COH + CO_3K_2$$
$$C_2H_5COH + H_2 = C_2H_5CH_2OH.$$

Lieben und Rossi haben die allgemeine Anwendbarkeit der Methoden nachgewiesen [132]. Es giebt noch einen zweiten Weg, um aus einem Alkohol das nächste homologe Glied zu gewinnen, indem man das Cyanür (Nitril) durch nascenten

---

123) Ann. CXXXI, 303. — 124) Ann. chim. phys. (4) XII, 81. — 125) Ann. d. Chem. u. Pharm. CLV, 86. — 126) Ber. chem. Ges. V, 1094. — 127) Compt. rend. LXXXIV, 1392, 1450 u. LXXXV, 74 etc. — 128) Ann. d. Chem. X, 249. — 129) Ibid. LXV, 288; s. auch Fehling, Ann. d. Chem. XLIX, 95. — 130) Ibid. C, 104; vergl. auch Limpricht, ibid. XCVII, 368. — 131) Ibid. CXXIII, 140. — 132) Ann. d. Chem. CLXV, 109.

Wasserstoff in ein Amin verwandelt (Mendius[133]) und dieses mit salpetriger Säure zerlegt (Hunt[134]). Ueber die Synthese von secundären und tertiären Alkoholen ist früher berichtet worden (S. 280 und 282). Die Herstellung der Phenole aus den Kohlenwasserstoffen gelingt nach einem Verfahren, welches gleichzeitig Dusart, Kekulé und Wurtz[135]) angegeben haben.

Zur Synthese von Säuren ist, wie früher schon erwähnt (S. 283), der Acetessigester von grosser Bedeutung geworden. Neuerdings hat man auch den Malonsäureester[136]) und den Benzoylessigester[137]) in ähnlicher Weise verwerthet, während man andererseits mit Hülfe des Acetessigesters und Malonsäureesters interessante Stickstoffverbindungen synthetisch gewinnen konnte[138]).

Die sog. Perkin'sche Reaction[139]), welche sich an Beobachtungen Bertagnini's[140]) anschliesst, und welche in der Einwirkung von Aldehyden auf Salze organischer Säuren unter Anwendung wasserentziehender Mittel beruht, hat gestattet, eine grosse Zahl von Säuren zu gewinnen; zuerst wurde sie allerdings in etwas complicirter Form angewandt zur Synthese des Cumarins[141]). Der schon oben erwähnte Uebergang von Nitrilen in Säuren ist auch zur Gewinnung mehrbasischer Säuren benutzt worden, und zwar kann man dann entweder nach Simpson[142]) ausgehen von den Cyanverbindungen mehratomiger Radicale, oder wie Kolbe[143]) und H. Müller[144]) lehrten, von cyanirten Säuren. Uebrigens ist die erste Verwandlung eines Nitrils in eine Säure schon von Pelouze[144a]) ausgeführt, der im Jahre 1831 Blausäure in Ameisensäure und

---

133) Mendius, Ann. d. Chem. CXXI, 129. — 134) Jahresber. 1849, 391. — 135) Comptes rend. Band LXIV. — 136) Conrad und Bischoff, Ann. d. Chem. CCIV, 121. — 137) Baeyer, Ber. chem. Ges. XV, 2705; Baeyer und Perkin, ibid. XVI, 2128. — 138) Vergl. nam. Hantzsch, Ann. d. Chem. CCXV, 1; Knorr, Ber. chem. Ges. XVII, 148, 540, 1635 etc.; Rügheimer, ibid. XVII, 736. — 139) Ber. chem. Ges. VIII, 1599; vergl. auch Fittig, Ann. d. Chem. CCXVI, 115 u. Ann. d. Chem. CCXXVII, 48. 140) Ann. d. Chem. C, 126. — 141) Ann. d. Chem. CXLVII, 230. — 142) Ibid. CXVIII, 373; CXXI, 153. — 143) Ann. d. Chem. CXXXI, 348. — 144) Ibid. CXXXI, 350. — 144a) Ann. Chim. Phys. XLVIII, 395.

das Ammoniaksalz der letzteren durch Erhitzen wieder in Blausäure verwandelte. Einige Jahre später führte Winkler[145]) blausäurehaltiges Bittermandelöl in Mandelsäure über, eine Reaction, die durch Liebig[146]) richtig gedeutet wurde. — Mehrbasische Säuren können ferner nach einem von Wislicenus angegebenen Verfahren gewonnen werden[147]), während zur Synthese von Phenolsäuren Kolbe's Reaction der Behandlung von Phenaten mit Kohlensäure von grosser Bedeutung ist[148]). An diese schliesst sich Reimer's Synthese von Phenolaldehyden aus Phenaten und Chloroform an[149]).

Schliesslich sei hier noch Hofmann's Methode zur Bildung von Alkoholbasen gedacht[150]), die er in neuerer Zeit wesentlich veränderte und verbesserte[151]).

Bei vielen dieser Untersuchungen ist ein Gedanke verwerthet worden, der schon reichlich Früchte getragen hat und wohl auch in Zukunft von grossem Nutzen sein wird. Ich meine die Bedeutung der sog. Condensationsvorgänge, d. h. das Verständniss für die so häufig in der Natur und bei künstlichen Reactionen stattfindenden Bildungen complicirter Körper aus einfachen, indem sich mehrere gleiche oder gleichartige Molecüle zu einem neuen Molecül, meist unter gleichzeitigem Austritt von Wasserstoff, Wasser, Ammoniak u. s. w. vereinigen. Schon Gerhardt hat auf solche Reactionen hingewiesen, als er seine Theorie der Reste formulirte (vergl. S. 195); doch hat man erst neuerdings, seit etwa 20 Jahren, diesen Vorgängen die nöthige Beachtung geschenkt. Berthelot ist wohl der Erste gewesen, der solche Reactionen näher studirte und damit grosse Erfolge erzielte. Dahin gehören die von ihm entdeckten Synthesen des Benzols, C_6H_6, aus Acetylen, des Diphenyls aus Benzol, des Anthracens aus Toluol[152]) u. s. w.

---

145) Ann. d. Chem. XVIII, 310. — 146) Ibid. XVIII, 319. — 147) Ibid. CXLIX, 215. — 148) Kolbe und Lautemann, ibid. CXV, 201; Kolbe, J. pr. Chem. (2) X, 93. — 149) Ber. chem. Ges. IX, 423. — 150) Ann. d. Chem. LXVI, 129; LXVII, 61 und 129; LXX, 129; LXXIII, 180; LXXIV, 1, 33 u. 117; LXXV, 356; LXXVIII, 253; LXXIX, 11. — 151) Ber. chem. Ges. XIV, 2725 u. XV, 470, 752 u. 762. — 152) Bull. soc. chim. VI, 268.

Er hat bei diesen Versuchen u. A. die seitdem oft constatirte Thatsache festgestellt, dass bei höherer Temperatur mehrere Molecüle eines Kohlenwasserstoffs unter Wasserstoffaustritt sich zu einem neuen Molecül vereinigen.

Etwas später hat Baeyer begonnen, sich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen, und hat zunächst den Unterschied zwischen Condensation und Polymerie dahin aufgefasst, dass im ersteren Fall die Molecüle durch Kohlenstoffbindung, bei der Polymerie durch Sauerstoff- oder Stickstoffbindung zusammentreten[153]. Er ist sich bereits klar, dass für die Synthese eigentlich nur die Condensation von Bedeutung ist. Er weist ferner auf zwei bereits ausgeführte, sehr wichtige Condensationen hin, die Bildung des Mesitylens aus Aceton nach Kane[154]) und Chiozza's Synthese des Zimmetaldehyds aus Bittermandelöl und Aldehyd bei der Einwirkung von Salzsäure[155]). Er hat dann alsbald die damals ausgesprochenen theoretischen Anschauungen zur Synthese des Picolins und Collidins verwerthet, welche durch Condensation von Acroleïnammoniak und Aldehydammoniak gewonnen wurden[156]):

$$2\,C_3H_4ONH_3 = C_6H_7N + 2\,H_2O + NH_3$$
$$4\,C_2H_4ONH_3 = C_8H_{11}N + 4\,H_2O + 3\,NH_3.$$

Einige Jahre später hat Kekulé zwei Molecüle Aldehyd zu Crotonaldehyd condensirt[157]) und dadurch die chemische Natur des schon von Lieben[158]) untersuchten sog. Acraldehyds aufgeklärt. Sehr eingehend wurde dieselbe Reaction später von Wurtz studirt[159]), der zeigte, dass zunächst die zwei Aldehydmolecüle ohne Austritt von Wasser zu Aldol, dem Aldehyd der β-Oxybuttersäure, zusammentreten und dass erst aus diesem durch Wasserverlust Crotonaldehyd gebildet werde. — Die Allgemeinheit dieser interessanten Reaction wurde später durch

---

153) Ann. d. Chem. Suppl. V, 79. — 154) Ibid. XXII, 278. — 155) Ibid. XCVII, 350. — 156) Ann. d. Chem. CXLV, 283 u. 297. — 157) Ibid. CLXII, 77. — 158) Ibid. C, 336 u. Suppl. I, 114. — 159) Jahresb. 1872, 449; 1873, 474; 1876, 483; 1878, 612.

verschiedene Forscher, namentlich durch die Untersuchungen von Claisen[160]) festgestellt.

Vielfach wurde in der letzten Zeit der Begriff der Condensation erweitert, indem man jede Reaction, bei der Kohlenstoffbindung der auf einander wirkenden Molecüle eintritt, als Condensation bezeichnete. Dadurch wurde diese mit Synthese synonym und verlor jede selbständige und der Etymologie entsprechende Bedeutung. So wurde Baeyer's Reaction zur Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Aldehyden und Benzol resp. Derivaten desselben, und auch Perkin's Methode der Bildung ungesättigter Säuren aus Aldehyden und fettsauren Salzen als Condensationen bezeichnet.

Auch nach einer anderen Richtung ist der Begriff Condensation verändert worden, indem man den vorher erwähnten Vorgängen, den äusseren Condensationsprocessen, die inneren Condensationen gegenüberstellte. Man versteht darunter Reactionen, bei denen ein Molecül eines Körpers durch Abgabe von Atomen, die sich zu einem Molecül vereinigen, wie zu H_2, HCl, H_2O, NH_3 etc., sich in ein anderes verwandelt, Reactionen also, die im Inneren eines Molecüls abspielen, und bei denen das Wort Condensation insofern einen Sinn behält, als die Atome sich dichter, d. h. durch mehrfache Valenzen binden. Es gehören dazu viele längst bekannte Vorgänge, so die Bildung von Aethylen aus Alkohol, von C_2Cl_4 aus C_2Cl_6, von Aldehyden oder Ketonen aus Alkoholen, von Aethylenoxyd aus Glycol, von Anhydriden aus mehrbasischen Säuren etc. Aber auch die erst neuerdings von Fittig eingehend studirte Bildung der Anhydride einbasischer Oxysäuren, der Lactone und der Lactonsäuren muss als innere Condensation aufgefasst werden. Hierher gehört ferner die Bildung des Cumarins, der Oxycumarine (Umbelliferon, Daphnetin etc.), des Isatins, Indols, Rosanilins, der Rosolsäure, der Phtaleïne, Aldehydine, des Chinolins, Naphtalins, Anthracens etc. Diese Processe haben daher bei neueren Untersuchungen eine grosse Rolle gespielt und sollen uns hier noch etwas weiter beschäftigen.

---

[160]) Ann. d. Chem. CLXXX, 1; ibid. CCXVIII, 121.

Die von Hobrecker aufgefundene Bildung von Aethenylxylendiamin und Aethenyltoluylendiamin bei der Reduction von Nitroacetxylid und Nitroacettoluid [161]) lenkte zuerst Hübner's Aufmerksamkeit diesem Gegenstande zu. Er stellte eine grosse Zahl analoger Verbindungen dar und konnte zeigen, dass dieser anomale Verlauf der Reduction nur bei den Orthoverbindungen der Benzolderivate, nicht aber bei den Meta- und Paraverbindungen eintrat [162]). Dies wurde durch Ladenburg's Untersuchungen durchaus bestätigt [163]). Dieser fand eine ganze Reihe von Reactionen auf, die in der Orthoreihe wesentlich anders als in den isomeren Reihen verlaufen, er zeigte, wie man bei Diaminen gerade an solchen Reactionen die Orthoverbindungen von den Isomeren unterscheiden könne und wies zuerst darauf hin, dass die Bildung der oben genannten Verbindungen auf dieser „Orthocondensation" beruhe. Dann hat sich Baeyer diesem Gegenstande zugewendet und seine schon erwähnten Synthesen des Chinolins und des Oxindols sind die schönen Früchte dieser Studien.

An diese innere Condensation schliesst sich die innere Oxydation an. Dies sind Reactionen, bei denen im Molecül vorhandene Sauerstoffatome, meist NO_2-Gruppen angehörig, indem sie ihre Bindungen lösen, andere demselben Molecül angehörige Gruppen oxydiren. Die erste derartige Reaction ward von Wachendorff [164]) beobachtet, aber erst von Greiff [165]) aufgeklärt. Es handelte sich damals um die Einwirkung von Brom auf Orthonitrotoluol, die von letzterem in folgender Weise formulirt werden konnte:

$$C_6H_4{}^{NO_2}_{CH_3} + Br_4 = C_6H_2Br_2{}^{NH_2}_{CO_2H} + 2HBr.$$

Diese Reaction giebt das Verständniss für die von Baeyer [166]) aufgefundene wichtige Bildungsweise des Isatins aus Ortho-

---

161) Ber. chem. Ges. V, 920. — 162) Ber. chem. Ges. VIII, 471; Ann. d. Chem. CCVIII, 278, CCIX, 329; CCX, 328. — 163) Ibid. VIII, 677; IX, 219 u. 1524; X, 1123, 1260 etc. — 164) Ber. chem Ges. IX, 1345. — 165) Ibid. XIII, 288. — 166) Ber. chem. Ges. XIII, 2259.

nitrophenylpropiolsäure beim Kochen der letzteren mit Alkalien:

$$C_6H_4\begin{matrix}C\equiv C\,.\,CO_2H\\ NO_2\end{matrix} + 2KOH$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-CO\\ \quad\diagup\\ NH\end{matrix}\right. + CO_3K_2 + H_2O.$$

Auch die Entstehung des Indigblaus aus Orthonitrophenylpropiolsäure beruht auf ähnlichen Umsetzungen.

Fünfzehnte Vorlesung.

Die Grundbegriffe der Chemie. — Dissociationserscheinungen. — Anomale Dampfdichten. — Constante oder wechselnde Valenz. — Die Valenzlehre in der anorganischen Chemie. — Das periodische Gesetz. — Neuere Entwicklung der Affinitätslehre. — Spectralanalyse. — Synthese von Mineralien. — Continuität des flüssigen und gasförmigen Aggregatzustandes. — Verflüssigung der sogenannten permanenten Gase. — Thermochemie. — Elektrochemie. — Photochemie. — Molecularphysik. — Morphotropie.

Nachdem wir die organische Chemie bis zu ihren jüngsten Entdeckungen verfolgt und so von ihren bedeutenden Fortschritten unter dem Einflusse der Valenztheorie Kenntniss genommen, wird es Zeit, die Frage aufzuwerfen und zu besprechen, ob diese Theorie auch der Mineralchemie als Grundlage dienen könne, und über die wichtigsten Ergebnisse der Forschungen in der allgemeinen Chemie zu berichten.

Ehe wir zu diesem letzten Theile unserer Aufgabe übergehen, sollen diese Theorien selbst einer näheren Betrachtung und Prüfung unterworfen werden. Bei der Darstellung ihres Entstehens haben wir nicht immer auf die strengere Bedeutung der Grundbegriffe eingehen können. Dazu wollen wir uns jetzt wenden, wobei ich naturgemäss nur das Wichtigste hervorheben kann, während ich im Uebrigen auf die Lehr- und Handbücher der theoretischen und physikalischen Chemie verweise.

Unsere Ansichten beruhen wesentlich auf der präcisen Feststellung und Scheidung der Begriffe Atom, Molecül und Aequivalent.

Atom nennen wird die kleinste, untheilbare Menge eines Elementes, die überhaupt, aber meist nur in Verbindung mit anderen Stofftheilchen, vorkommt.

Molecül definiren wir als die kleinste im freien Zustande vorkommende Quantität eines chemischen Körpers (gleichgültig ob einfach, oder zusammengesetzt). Und zwar beruht die Bestimmung der Moleculargrösse wesentlich auf der Verschmelzung der Begriffe von physikalischem und chemischem Molecül, d. h. wir nennen Molecül sowohl die kleinste Menge eines Körpers, die im Gaszustande frei vorkommt, als auch diejenige, welche in Reaction tritt.

Hinsichtlich der Atomgewichtsbestimmung ist hier zu bemerken, dass die von Gerhardt vorgeschlagenen Zahlen [1]) insofern wesentliche Veränderungen erfuhren, als die Atomgewichte der Metalle mit Ausnahme der einatomigen, d. h. der Alkalimetalle und des Silbers, verdoppelt wurden. Schon 1840, als noch die Atomgewichte von Berzelius gebraucht wurden, hat Regnault vorgeschlagen, das Atomgewicht des Silbers zu halbiren, demnach in seinem Oxyd 2 Atome Metall auf 1 Atom Sauerstoff anzunehmen [2]); später hat er dieselbe Forderung auch für die Atomgewichte von Kalium, Natrium und Lithium wiederholt [3]). Seine classischen Versuche über die specifische Wärme hatten ihm nämlich ergeben, dass nur bei diesen Annahmen das Dulong'- und Petit'sche Gesetz für jene Metalle Geltung habe. Wäre Regnault's Vorschlag damals adoptirt worden, so hätte man (mit einigen Ausnahmen) unsere heutigen Atomgewichte erhalten. Da man aber, Gerhardt folgend, die Atomgewichte aller Metalle halbirte, so musste man später, nachdem hauptsächlich durch

---

[1]) Vergl. z. B. Gerhardt, Introduction à l'étude de la chimie 1848, p. 29. — [2]) Ann. chim. phys. LXXXIII, 5. Ann. Chem. Pharm. XXXVI, 110. — [3]) Ann. chim. phys. (3) XXVI, 261.

H. Rose[4]) und Cannizzaro[5]) die Berechtigung des Regnault'schen Verlangens durch neue Gründe erwiesen war, die Atomgewichte aller Metalle mit Ausnahme der oben genannten verdoppeln. Namentlich Cannizzaro wies in seiner berühmten, unten genannten Schrift darauf hin, dass zur Bestimmung der Atomgewichte das Gesetz von Dulong und Petit, zur Feststellung der Moleculargrössen Avogadro's Hypothese maassgebend sei. Die Durchführung solcher Principien stiess damals noch auf grosse Schwierigkeiten. Freilich ward in jener Zeit durch Deville und Troost[6]) erwiesen, dass die Dampfdichte des Schwefels gegen 1000° nur $^1/_3$ von der früher (von Dumas und Mitscherlich, vergl. S. 113) bei niederen Temperaturen gefundenen Zahl beträgt, so dass nun auch für den Schwefel die Moleculargrösse S_2 angenommen werden durfte, bei Queksilber, Phosphor und Arsen blieben aber die früher gefundenen Anomalien bestehen. Dies aber hinderte Cannizzaro nicht. Die chemischen Beziehungen mussten zurückstehen, um dem Princip Geltung zu verschaffen. Er nahm an, dass in 2 Volumen Phosphor- und Arsenwasserstoff nur $^1/_4$ Molecül Phosphor und $^1/_4$ Molecül Arsen enthalten sei, während in 2 Volumen Ammoniak $^1/_2$ Molecül Stickstoff und in 2 Volumen Quecksilberchlorid 1 Molecül dieses Metalles vorkommt. Nach Cannizzaro ist demnach selbst bei chemisch analogen Substanzen die atomistische Theilbarkeit des Molecüls verschieden. Erschien dies auch gewagt, so liess sich doch kein entscheidender Grund dagegen geltend machen.

Die zunächst befremdliche Annahme der verschiedenen Constitution elementarer Molecüle erschien mit der Zeit durchaus berechtigt. Weshalb auch sollte bei Elementen nicht Aehnliches stattfinden, wie bei chemisch zusammengesetzten Körpern, deren Molecüle bekanntlich die grösste Mannig-

---

[4]) Poggend., Annal. Phys. C, 270. — [5]) Cimento VII, 321; ferner Rep. de chimie pure I, 201, vergl. Sunto di un corso di filosofia chimica 1858, p. 35. — [6]) Comptes rendus XLIX, 239. Annal. Chem. Pharm. CXIII, 42.

faltigkeit hinsichtlich der Zahl ihrer Atome bieten? Sehr treffend vergleicht Cannizzaro die Elemente mit den Kohlenwasserstoffen, also Wasserstoff, Sauerstoff etc. mit den sogenannten Alkoholradicalen: Methyl, Aethyl etc., die Molecüle von Quecksilber, Zink und Cadmium mit den Olefinen, eine Ansicht, die auch auf die Derivate beider ausgedehnt werden kann[7]:

H_2, O_2, N_2	entsprechen	$(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_2$
Hg, Zn	„	C_2H_4, C_3H_6
K_2O, H_2O	„	$(CH_3)_2O$, $(C_2H_5)_2O$
CaO, ZnO	„	C_2H_4O, C_3H_6O
Bi_2O_3, Sb_2O_3	„	$(C_3H_5)_2O_3$
SnO_2, SiO_2	„	CO_2
KOH	entspricht	CH_3OH, C_2H_5OH
$Ca(OH)_2$	„	$C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_6(OH)_2$
$Bi(OH)_3$	„	$C_3H_5(OH)_3$
$Sn(OH)_4$	„	$C_4H_6(OH)_4$

Von entscheidender Wichtigkeit aber für die Natur des Quecksilbermolecüls sind die Versuche von Kundt und Warburg[8]), die man als einen directen Beweis der Cannizzaro'schen Ansicht auffassen darf. Durch Bestimmung der Schallgeschwindigkeit im Quecksilberdampfe haben diese Forscher das Verhältniss der specifischen Wärmen bei constantem Drucke und constantem Volum zu 1,67 bestimmt, einer Zahl, welche die mechanische Wärmetheorie unter der Voraussetzung ergiebt, dass die gesammte Energie des Gases in der fortschreitenden Bewegung der Molecüle besteht. Der neuerdings von V. Meyer geführte Nachweis der veränderlichen Dampfdichte des Jods[8a]), die, wie namentlich von Crafts erwiesen wurde[8b]), schliesslich bis zur Hälfte des ursprünglichen Werthes herabgeht und dann constant bleibt, lässt sich nur

[7]) Wurtz, Leç. prof. 1863, p. 172. — [8]) Ber. chem. Ges. 8, 945. Pogg. Ann. Phys. CLVII, 353. — [8a]) Ibid. XIII, 394. — [8b]) Comptes rendus XCII, 39.

dahin deuten, dass das Jodmolecül bei hohen Temperaturen aus einem Atom besteht.

Weit mehr Kampf kostete die Feststellung der Moleculargrösse von Verbindungen, bei denen die aus der Dampfdichte berechnete Zahl nicht mit der aus chemischen Beziehungen abgeleiteten harmonirte. Schon Bineau war bei seinen Bestimmungen des specifischen Gewichts von Dämpfen zu so merkwürdigen Zahlen gelangt, dass er eine Zersetzung als Ursache dieser eigenthümlichen Volumverhältnisse ansah[9]. So fand er die Dichte des carbaminsauren Ammoniaks (oder wie er sich ausdrückt, des wasserfreien kohlensauren Ammoniaks) 6 Volumen entsprechend, weshalb er eine Zerlegung in 4 Volume Ammoniak und 2 Volume Kohlensäure voraussetzte. Eine ähnliche Annahme machte Mitscherlich für das Fünffach-Chlorantimon[10] und Gladstone[11] für das Phosphorsuperbromid. In beiden Fällen sollte neben den Halogenen das Tri-Chlorür oder -Bromür des betreffenden Elementes entstanden sein. Dieselbe Ansicht äusserte auch Cahours 1847[12] zur Erklärung der niedrigen Dampfdichte des Phosphorsuperchlorids.

Noch in demselben Jahre machte Grove die merkwürdige Beobachtung[13], dass Wasser bei der Berührung mit lebhaft glühendem Platin in seine Elemente zerlegt wird, was er durch die hohe Temperatur zu erklären suchte. Seine Auffassung fand aber keinen allgemeinen Anklang, indem man ihr die Thatsache, dass durch die Knallgasflamme Platin geschmolzen werden könne, entgegen hielt. Es ward deshalb auch Grove's Versuch als eine Folge der Affinitätswirkung aufgefasst und ganz ähnlich gedeutet, wie die von Regnault beobachtete Zersetzung des Wassers durch schmelzendes Silber, bei welcher Silberoxyd und Wasserstoff entstehen sollte[14].

Erst durch Henry St. Claire Deville ward Grove's Anschauungsweise definitiv bewiesen und zwar durch eine sehr

---

[9]) Ann. Chim. Phys. (2) LXVIII, 434; LXX, 272. — [10]) Pogg. Ann. Phys. XXIX, 227. — [11]) Phil. Mag. (3) XXXV, 345. — [12]) Annal. Chim. Phys. (3) XX, 369. — [13]) Ann. Chem. Pharm. LXIII, 1. — [14]) Ann. Chim. Phys. (2) LXII, 367.

eingehende Untersuchung, welche die Grundlage der Dissociationstheorie bildet.

Ehe ich diese, für die Chemie so bedeutungsvollen Erscheinungen näher beleuchte, muss ich hier noch hervorheben, dass die Auffassung derselben wesentlich bedingt ist durch die Fortschritte, welche die Wärmelehre inzwischen gemacht hat. Diese selbst sind durch das Gesetz der Erhaltung der Kraft, das bekanntlich Robert Mayer zuerst klar formulirte [15]), hervorgerufen und finden ihren Ausdruck namentlich in der mechanischen Wärmetheorie und der kinetischen Gastheorie, welche hauptsächlich durch Clausius, Joule, Rankine, Thomson, Helmholtz, Maxwell u. A. entwickelt wurden.

Nachdem Deville darauf hingewiesen, dass bei Regnault's Versuch die Affinität des Silbers zum Sauerstoff nicht bestimmend wirken könne, da Silberoxyd bei weit niedrigeren Temperaturen in die Bestandtheile zerfalle, das Gleiche also jedenfalls bei Gegenwart von Wasserstoff stattfinden müsse, zeigt er, dass auch durch stark (auf 1200° bis 1300°) erhitztes Bleioxyd eine Zerlegung des Wassers beobachtet wird; diese gelingt ihm sogar mit Hülfe sinnreich erdachter Apparate ohne Einwirkung eines Fremdkörpers, wodurch seine Ansicht, dass die Zerlegung eine Folge der hohen Temperatur sei, auf eclatante Weise bestätigt wird [16]).

Die Schwierigkeit bei diesen Untersuchungen rührt daher, dass die durch die Zersetzung entstehenden Componenten bei mittleren Temperaturen sich wieder vereinigen und dadurch die stattgehabte Zerlegung unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht nachweisbar ist. Der Nachweis lässt sich erbringen, wie Deville zeigt, dadurch, dass man entweder die Zersetzungsproducte durch einen raschen Strom eines indifferenten Gases verdünnt, wodurch eine vollständige Wiedervereinigung verhindert wird, durch Diffusion, durch welche die Zusammensetzung des Gasgemisches sich ändert, oder durch das sogenannte „tube chaud et froid", durch plötzliche starke Abkühlung der Zersetzungsproducte.

---

[15]) Ann. Chem. Pharm. XLII, 233. — [16]) Comptes rendus LVI, 195, 322, 729, 873; vergl. ferner Deville, leçons sur la dissociation 1864.

In den auf diesen Principien gegründeten Apparaten gelang Deville nicht nur der Nachweis der Zersetzung des Wassers, sondern auch der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff, des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure, der Salzsäure in Chlor und Wasserstoff, der schwefligen Säure in Schwefelsäure und Schwefel etc.

Auf diese Versuche gestützt, vergleicht Deville die Entstehung von Verbindungen mit der Condensation von Dämpfen. Beide beginnen nach ihm bei bestimmten Temperaturen und beide gehen allmählich vor sich. Bei der Condensation von Dämpfen werden gewisse Wärmemengen frei und dasselbe geschieht häufig in noch höherem Grade bei der Vereinigung zweier Körper. Aber weiter kann man ebenso, wie das Verdampfen schon unter dem Condensationspunkte beginnt, eine Zersetzung der Substanzen unter der eigentlichen Verbindungstemperatur beobachten. Wie jedem Grade der Thermometerscala eine bestimmte Dampfspannung entspricht, so lassen sich auch die Tensionen der Zersetzungsproducte, wenigstens in gewissen Fällen, angeben. Deville unterscheidet zwischen Zerlegung durch Wärme und solcher durch chemische Mittel. Nur die erstere nennt er Dissociation[17]). Diese ist dadurch charakterisirt, dass sich ihre verschiedenen Phasen beobachten lassen, dass sie bei einer bestimmten Temperatur beginnt, bei einer anderen vollendet ist, und dass zwischen diesen Grenzen die Tensionen von 0 bis 760 mm Quecksilberdruck zunehmen, so dass jedem Drucke eine bestimmte Spannung entspricht, hervorgebracht durch die gasförmigen Zersetzungsproducte.

Die späteren, sehr eingehenden Versuche in diesem Gebiete haben, wenigstens im Allgemeinen, Deville's Anschauungen bestätigt. Man nennt heute nur diejenigen Zersetzungen Dissociation, welche den chemischen Kräften entgegen und unter Wärmeabsorption stattfinden[18]). Der Vergleich dieser Erscheinungen mit der Verdampfung

---

[17]) Ann. Chem. Pharm. CV, 383. — [18]) Vergl. Horstmann, Theor. Chem. S. 666.

gilt, wenn auch nicht ganz allgemein, doch namentlich bei der Zersetzung fester Körper in gasförmige Bestandtheile, wie solches von Debray bei dem kohlensauren Kalk [19]), von Naumann bei dem Ammoniumcarbamat [20]), von Isambert bei dem Ammoniumsulfhydrat [22]) u. v. A. nachgewiesen wurde. Von besonderer Wichtigkeit wurden die Untersuchungen der Chlorsilberammoniak- [21]) und der Krystallwasserverbindungen, da hier durch die sprungweise Aenderung der Tension die verschiedenen Verbindungen mit Ammoniak resp. die verschiedenen Wässerungsstufen der Salze angezeigt werden [23]).

Die zunächst befremdliche Thatsache der partiellen, mit der Temperatur allmählich steigenden Zersetzung, d. h. des verschiedenen Verhaltens gleicher Molecüle unter denselben Bedingungen, hat Pfaundler [24]) zu erklären versucht. Naumann [25]) hat diese Ansichten weiter ausgebildet, von Horstmann wurden sie bestimmter formulirt [26]), indem derselbe sich der Maxwell'schen Wahrscheinlichkeitstheorie [27]), der Vertheilung der Geschwindigkeiten bediente [30]). In verschiedenen Fällen ist zwischen dieser Theorie und den Beobachtungen eine nahe Uebereinstimmung nachgewiesen.

Eine allgemeine Theorie der Dissociation, ausgehend von den Principien der mechanischen Wärmetheorie, namentlich vom sog. zweiten Hauptsatze, ist zuerst von Horstmann versucht worden [29]). Diese hat sich in einem Falle [29a]) als durchaus der Erfahrung entsprechend erwiesen. Noch weitergehend und sehr erfolgreich sind die von ähnlichen Principien geleiteten Arbeiten von Gibbs [28]) und von Helmholtz [30a]).

---

[19]) Comptes rendus LXIV, 603; Bull. soc. chim. VII, 194. — [20]) Ber. chem. Ges. IV, 779. — [21]) Isambert, Handwörterbuch d. Chem. von Ladenburg, S. 400 und Horstmann, Ber. chem. Ges. IX, 749. — [22]) Comptes rendus XCII, 919; XCIII, 731. — [23]) Debray, Comptes rendus LXVI, 194; G. Wiedemann, Pogg. Ann. Jubelband 1873, 474. — [24]) Pogg. Ann. CXXXI, 60. — [25]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 341. — [26]) Ber. chem. Ges. I, 210. — [27]) Phil. mag. (4) XIX, 22; XXXV, 185. — [28]) Sillim. Journ. XVI, 441; XVIII, 277. — [29]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 112 und Ann. Chem. CLXX, 193. — [29a]) Ibid. CLXXXVII, 48. — [30]) Vergl. auch Boltzmann, Wiedem. Ann. Phys. XXII, 31. — [30a]) Berl. Akad. Ber. 1882, S. 22 u. 825, u. ibid. 1883, S. 647.

Diese Untersuchungen, welche theilweise schon dem Gebiete der Physik angehören, sind für die hier zu behandelnde Frage von grosser Wichtigkeit geworden. Schon kurz nach den ersten Arbeiten Deville's wurde von drei verschiedenen Forschern, Cannizzaro[31]), Kopp[32]) und Kekulé[33]), der Gedanke ausgesprochen, die sogenannten anomalen Dampfdichten seien durch das Zerfallen der betreffenden Körper in zwei (oder mehrere) Bestandtheile zu erklären. Diese sollten sich beim Abkühlen wieder vereinigen, so dass bei der Destillation keine Zersetzung wahrnehmbar ist.

Die Schwierigkeiten, die sich hiernach dem directen Nachweis der Zersetzung entgegenstellten, überwand erst einige Jahre später Pebal[34]), der sich dabei auf den von Bunsen[35]) zuerst ausgesprochenen Satz stützte, dass man nur durch physikalische Mittel (Diffusion oder Absorption) Gasgemenge von homogenen Gasen unterscheiden könne. Indem Pebal Salmiakdampf durch einen Asbestpfropf diffundiren liess, konnte er durch die Färbung von Lackmus zeigen, dass das Gas in dem einen Theile des Apparates alkalisch, in dem anderen sauer reagirt.

In ähnlicher Weise, d. h. auch durch Diffusion, suchten Wanklyn und Robinson[36]) das Zerfallen von Schwefelsäurehydrat in Anhydrid und Wasser und von Phosphorsuperchlorid in Chlorür und Chlor nachzuweisen.

Die Schlüsse, welche diese Chemiker aus ihren Versuchen gezogen hatten, griff Deville an[37]). Nach ihm bedarf es keiner vollständigen Zersetzung, um eine Trennung der Bestandtheile durch Diffusion zu erreichen; hierzu genügt schon eine Dissociation von sehr geringer Tension. Indem die Zersetzungsproducte fortgeführt werden, werden neue gebildet, so dass bei genügend langer Versuchsdauer eine vollständige Trennung der Componenten erreicht wird, bei einer Tempera-

---

[31]) Nuovo Cimento VI, 428; VII, 375; VIII, 71. Vergl. auch Bull. soc. chim. 1858, I, 201. — [32]) Ann. Chem. Pharm. CV, 390. — [33]) Ibid. CVI, 142. — [34]) Ibid. CXXIII, 199. — [35]) Bunsen, gasometrische Methoden 1857. — [36]) Comptes rendus LVI, 547. — [37]) Ibid. LVI, 729.

tur, der nur eine minimale Zersetzung entspricht. Deville weist nach, dass die Dampfdichte des Wassers bei 1000°, wo schon durch Diffusion Dissociation nachweisbar ist, noch die normale sei[38]) und glaubt daher, dem unzersetzten Salmiakdampfe die anomale Dampfdichte zuschreiben zu müssen. Einen positiven Beweis dafür findet er in der bedeutenden Temperaturerhöhung, die er glaubt constatiren zu können beim Zusammentreffen von Ammoniak und Salzsäure in einem Gefässe, das vorher auf 350° erhitzt war[39]). Später, nachdem Robinson und Wanklyn den Einwurf erhoben hatten, dass die Gase vor der Vereinigung nicht genügend erhitzt gewesen[40]), wiederholt Deville den Versuch in einer Weise, welche jenen Einwurf nicht mehr gestattet, findet auch wieder eine Temperaturerhöhung, deren Grösse er aber nicht angiebt[41]). Ein weiteres Argument zu seinen Gunsten findet Deville in der Thatsache, dass Ammoniak auf 1100° erhitzt, in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt. Seiner Meinung nach müsste also Salmiak, wenn er auf diese Temperatur erhitzt würde, nach dem Erkalten diese beiden Gase als Zeugen der Ammoniakbildung liefern, was nicht der Fall ist.

Than führt dagegen aus, dass ein Gasgemenge viel schwieriger als reines Gas zerlegt wird[42]), was auch durchaus mit Deville's Ansichten über Dissociation übereinstimmt[43]). Mit der Erniedrigung des Partialdruckes steigt die Temperatur des Dissociationbeginns[44]), oder die Zersetzungstension nimmt ab, wenn die Temperatur dieselbe bleibt. Auch fand Than keine Temperaturerhöhung, als er Salzsäure und Ammoniak bei 360° mischte. Waren auch bei seiner Versuchsanordnung die Fehler grösser, konnte er auch keine so kleine Temperaturdifferenzen messen, so geht doch aus seinen Angaben unzweifelhaft hervor, dass nur unbedeutende Wärmemengen beim Zusammentreffen von Ammoniak und Salzsäure bei 360° frei

---

[38]) Deville, leçon sur la dissoc. p. 365. — [39]) Comptes rendus LVI, 729. — [40]) Ibid. LVI, 1237. — [41]) Ibid. LIX, 1057. — [42]) Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 129. — [43]) Deville, leçon p. 364. — [44]) Vergl. Naumann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 341.

werden. Dies wird durch einen Versuch von Marignac[45]) bestätigt, welcher nachweisen konnte, dass bei der Bildung von Salmiak aus Ammoniak und Salzsäure ebenso viel Wärme entwickelt, als bei seiner Verdampfung verbraucht wird. Dadurch kann es als vollständig bewiesen gelten, dass der Salmiak in Gasform nicht existirt, sondern bei der Verflüchtigung in seine Componenten zerfällt.

Aehnliche Thatsachen, wenn auch nicht immer so beweisend, hat man für viele andere Verbindungen, deren Molecül in Gasform vier Volumen entspricht, aufgefunden. So beim Phosphorsuperchlorid[46]), beim Schwefelammonium[47]), beim carbaminsauren Ammoniak[48]) u. s. w. Ueber die Natur des Dampfes aus Chloralhydrat hat zwischen Wurtz einerseits[49]), Troost[50]), Deville[51]) und Berthelot[52]) andererseits eine längere Discussion stattgefunden, die zu Gunsten des ersteren endete, d. h. zum Nachweis der Zersetzung des Chloralhydrats bei der Verdampfung führte.

Kehren wir zur Definition der Grundbegriffe zurück (vergl. S. 318), so nennen wir Aequivalent oder besser Aequivalentgewicht diejenige Menge eines Elements oder eines Radicals, welche ein Atom Wasserstoff ersetzen, oder sich damit verbinden kann. Doch spielt dieser Begriff keine wesentliche Rolle mehr, man hat dafür einen anderen, damit in nahem Zusammenhange stehenden, den der Valenz, der Werthigkeit oder des Werths, eingeführt, worunter der Quotient aus Aequivalent in Atomgewicht verstanden wird und von dem in den letzten Vorlesungen schon vielfach die Rede gewesen. Von einschneidender Bedeutung ist die Frage, ob die Valenz eines bestimmten Elementes constant oder wechselnd sei. So

---

[45]) Comptes rendus LXVIII, 877. — [46]) Cahours, Ann. Chim. Phys. (3) XX, 369. Deville, Comptes rendus LXII, 1157. — [47]) Horstmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 74. — [48]) Naumann, Ann. Chem. Pharm. CLX, 1. — [49]) Comptes rendus LXXXIV, 977, 1183, 1262, 1347; LXXXV, 49; LXXXVI, 1170; LXXXIX, 190, 337, 429, 1062; XC, 24, 118, 337, 572. — [50]) Ibid. LXXXIV, 708; LXXXV, 32, 144, 400; LXXXVI, 331, 1394. — [51]) Ibid. LXXXIV, 711, 1208, 1256. — [52]) Ibid. LXXXIV, 1189, 1269; LXXXV, 8; XC, 112, 491.

lange man sich damit begnügt, den Begriff Valenz der obigen Definition entsprechend zu bilden und zu verwerthen, kann sehr wohl das erstere behauptet werden. Sobald man aber, was nothwendig ist, die Valenzgrössen der mehrwerthigen Elemente unter einander vergleicht, so kann für kein Element die absolute Unveränderlichkeit der Valenz behauptet werden. Selbst für den Kohlenstoff, bei dem die Annahme einer constanten Vierwerthigkeit auf verhältnissmässig wenig Widersprüche stösst, steht ihrer allgemeinen Richtigkeit das Kohlenoxyd entgegen. Aehnliches, nur in höherem Grade, finden wir bei den anderen Elementen, und man ist daher jedenfalls gezwungen, Ausnahmen zuzugeben. Um diese möglichst in das System einzupassen, sind zwei verschiedene Wege eingeschlagen worden, welche beide die Schwierigkeit nicht vollständig beseitigen.

Die Einen, unter der Führung von Kekulé[53]), behalten den oben definirten Begriff der Valenz bei, geben aber zu, dass es eine grosse Classe von Verbindungen giebt, auf die er nicht anwendbar ist. Dies sind die molecularen Verbindungen, deren kleinste Theilchen ein Complex von Molecülen ist, die untereinander durch moleculare Kräfte zusammengehalten werden. Dazu gehören die Krystallwasserverbindungen (Krystallalkohol-, Krystallbenzolverbindungen etc.), die meisten Doppelsalze, die Ammoniaksalze, Phosphorpentachlorid, Jodtrichlorid etc. Eine scharfe Definition für dieselben existirt nicht, sie sind im Allgemeinen dadurch charakterisirt, dass sie nicht unzersetzt in Dampfform übergehen können (wovon allerdings, wie Thorpe fand[54]), das Phosphorpentafluorid eine Ausnahme macht), dass sie sich leicht aus den Molecularcomponenten bilden und in diese zerfallen.

Die Anhänger der constanten Valenz müssen weiter die ungesättigten Verbindungen als Ausnahmen anerkennen. Sind deren auch nicht sehr viele, so bietet doch ihre Existenz einen erheblichen Einwand gegen diese Lehre, und vergeblich

---

[53]) Lehrbuch der Chemie I, 142 u. 443; Comptes rendus LVIII, 510. — [54]) Ann. Chem. Pharm. CLXXXII, 204.

wird versucht, denselben durch das Bestreben dieser Körper nach Sättigung zu entkräften [55]).

Die Gegner dieser Ansichten, welche in Frankland und Couper ihre ersten Repräsentanten haben [56]), definiren Valenz als das Maximum des Sättigungsvermögens oder chemischen Werthes, wodurch die ungesättigten Verbindungen ihre Ausnahmestellung verlieren. Indem sie ferner die Valenzgrösse bei vielen Elementen beträchtlich höher annehmen, als hier bisher vorausgesetzt wurde, z. B. den Stickstoff und Phosphor fünfwerthig, den Schwefel sechswerthig, das Jod fünf- oder siebenwerthig etc., gelingt es, eine grosse Zahl von Molecularverbindungen in das System aufzunehmen. Den Anhängern dieser Theorie fällt aber die Aufgabe zu, den Wechsel des Sättigungsvermögens zu erklären, oder doch die Bedingungen festzustellen, welche diese Veränderung in den Eigenschaften der Elemente bewirken, wenn anders ihre Hypothesen den Namen einer Theorie verdienen sollen. Aber gerade nach dieser Richtung ist noch wenig geschehen, und das Wenige lässt sich kaum allgemein formuliren [57]). Andererseits sind eine Reihe von Thatsachen bekannt geworden, welche nur schwer durch die Annahme einer constanten Valenz zu erklären sind, so die Identität der Naphtylphenyl- und Tolylphenylsulfone, die auf verschiedenen Wegen darstellbar sind [58]) und die Isomerie der zwei Triphenylphosphinoxyde, von denen das eine dem Phosphorpentachlorid entsprechen soll: $P(C_6H_5)_3O$, das andere aber dem Phosphoroxychlorid: $P(C_6H_5)_2OC_6H_5$ [59]).

Schon aus diesen wenigen Bemerkungen geht hervor, dass der Begriff der Valenz, ganz abgesehen von einer mathematisch-mechanischen Begründung desselben, die zur Zeit ganz aussteht [60]), noch ein sehr schwankender und unsicherer genannt

---

[55]) Vergl. S. 288 und Horstmann, Theor. Chem. S. 295. — [56]) Vergl. S. 249 u. 272. — [57]) Vergl. übrigens Horstmann, Theor. Chem. S. 327 u. f. und Van t'Hoff: Ansichten über die organ. Chemie I, 3. — [58]) Michael u. Adair, Ber. X, 583 und XI, 116. — [59]) Michaelis und Lacoste, ibid. XVIII, 2118. — [60]) Vergl. übrigens Kekulé, Ann. Chem. CLXII, 86 und Baeyer, Ber. Chem. Ges. XVIII, 2277.

werden muss und dass keine Auffassung desselben existirt, die in consequenter Weise vermag, das ganze Gebiet der Chemie zu umfassen.

Dass trotzdem an diesem Begriffe festgehalten und er auch heute als eine der wichtigsten Grundlagen betrachtet wird, erklärt sich in der organischen Chemie aus den geradezu erstaunlichen Erfolgen, welche diese mit Hülfe desselben in den letzten Decennien aufzuweisen hat. Anders in der anorganischen Chemie!

Auch hier ist allerdings ein günstiger und fördernder Einfluss zu constatiren, namentlich ist die Systematik eine wesentlich klarere geworden, wie ich dies an einzelnen Fällen erläutern möchte. Schon die Möglichkeit, die Elemente selbst nach ihrer Valenz zu classificiren, bedeutet einen Schritt nach vorwärts; es traten dadurch Analogien hervor, die man früher nur theilweise erkannt hatte. Die Analogie des Kohlenstoffs mit dem Silicium war schon hervorgehoben worden, doch hatte man zu diesen noch das Bor gesellt. Jetzt wurde die der beiden ersten viel schärfer nachgewiesen, während Bor als in eine ganz andere Reihe gehörig erkannt wurde; dagegen schloss man den zwei ersten noch an: Titan, Zirconium und Zinn. Ebenso reihte sich an Stickstoff und Phosphor das Arsen, Antimon und Wismuth, dann aber auch, wie aus Roscoe's schöner Untersuchung hervorging, das Vanadium[61]), und endlich Niob und Tantal, als man die Resultate von Marignac's[62]) Arbeit kennen lernte. Aehnlich bei den Metallen, die bis dahin entweder nach den specifischen Gewichten oder nach dem analytischen Verhalten zusammengestellt worden waren. — Auch auf die Auffassung mancher Verbindungsclassen übte die Valenztheorie einen entscheidenden Einfluss aus. Namentlich gilt dies von den Silicaten. Wurtz hat gezeigt, wie das von ihm über die Condensationen des

---

[61]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 77. — [62]) Ann. Chim. Phys. (4) VIII, 5 u. 49 im Auszug. Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 49 und Ann. Chim. Phys. (4) IX, 249. Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 350.

Glycols Gefundene auf die Abkömmlinge der Kieselsäure übertragen werden könne[63]), wodurch er plötzlich einige Klarheit in ein bis dahin wüstes Gebiet brachte. Bald darauf wurde dasselbe durch Tschermak's[64]) wichtige Arbeit über die Feldspathe, wonach diese als isomorphe Mischungen von Orthoklas, Albit und Anorthit zu betrachten sind, weiter aufgehellt. Auch die zahlreichen Metallammoniak- und -Ammoniumverbindungen fanden jetzt eine Stellung im System, sie werden als Ammoniak oder als Chlorammonium aufgefasst, indem Wasserstoffatome durch Metall oder Metalloxyd ersetzt sind. Hofmann versuchte diese Classification zunächst[65]), dabei die Resultate seiner Arbeiten über organische Basen verwerthend; weiter geführt wurde diese Anschauung von Weltzien[66]), von H. Schiff[67]), von Cleve[68]) und vielen Anderen.

Trotzdem kann man nicht behaupten, dass die Valenztheorie sich für die anorganische Chemie sehr fruchtbar erwiesen habe. Denn erstens ist die Zahl der durch sie angeregten Arbeiten keine sehr bedeutende und ferner ist die darauf gegründete Systematik keiner einheitlichen consequenten Durchführung fähig gewesen. Von viel tieferer und nachhaltigerer Wirkung ist eine andere Hypothese geworden, die jetzt schon, kaum 20 Jahre nach ihrer Entstehung, ungeahnte und glänzendste Erfolge aufzuweisen hat. Ich will von den Beziehungen sprechen, die zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten aufgefunden wurden.

Die neueren Forschungen auf diesem Gebiete schliessen sich an die Prout'sche Hypothese an, von der schon früher[69]) die Rede gewesen, die freilich niemals allgemeiner angenommen wurde, aber doch immer wieder zu Speculationen in dieser Richtung angeregt hat. Ich nenne hier nur Döbereiner, der

---

[63]) Rep. chimie pure II, 449; leçon sur quelques points etc. p. 181. — [64]) Pogg. Ann. Phys. CXXV, 139. — [65]) Ann. Chem. Pharm. LXXVIII, 253; LXXIX, 11. — [66]) Ibid. XCVII, 19. — [67]) Ibid. CXXIII, 1. — [68]) Bull. soc. chim. VII, 12; XV, 161; XVI, 203; XVII, 100 u. 194. — [69]) Vergl. p. 111.

1829 zuerst auf die Triaden aufmerksam machte[70]), d. h. auf Gruppen von drei analogen Elementen, deren Atomgewichte so beschaffen sind, dass das eine als das arithmetische Mittel aus dem der beiden anderen betrachtet werden konnte. Gmelin[71]), Dumas[72]) und Lenssen[73]) haben diese Ideen weiter verfolgt, ohne zu besonders nennenswerthen Resultaten zu gelangen.

Ein solches wurde aber erreicht durch den Nachweis, dass die Eigenschaften der Elemente periodische Functionen ihrer Atomgewichte sind. Wir verdanken denselben den Untersuchungen von Newlands[74]), Lothar Meyer[75]) und Mendelejeff[76]). Das Hauptverdienst gebührt unzweifelhaft dem letzteren, der zuerst in ganz allgemeiner Weise diese Beziehungen hervorhob und, was für besonders wichtig erachtet werden muss, die Vortheile derartiger Betrachtungen klarlegte. Daher machte auch seine Abhandlung sofort grosses Aufsehen, während die von Newlands ganz unbeachtet blieb[77]).

In der Mendelejeff'schen Reihe sind die Elemente nach ihrem Atomgewichte geordnet, doch ist die Reihe derart in Abtheilungen zerlegt, dass die mit einander analogen Elemente in verticale Reihen kommen, Gruppen bilden, während je 7 resp. 10 im Atomgewichte auf einander folgende Elemente einer Horizontalreihe eine kleine Periode erzeugen, innerhalb welcher sich die Eigenschaften (die physikalischen sowohl wie die chemischen) stetig ändern. Zwei auf einander folgende Horizontalreihen bilden eine grosse Periode, wobei darauf hingewiesen wird, dass in den Gruppen die Analogien zwischen Elementen der paaren und ebenso der unpaaren (Horizontal-)

---

[70]) Pogg. Ann. XV, 301. — [71]) Handbuch 3. Auflage I, 35. — [72]) l. c. p. 111. — [73]) Ann. Chem. Pharm. CIII, 121; CIV, 177. — [74]) Chem. News X, 59, 194 und XIII, 113. — [75]) Moderne Theorien 1. Auflage, p. 136 etc. u. Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 354. — [76]) Zeitschr. Chem. 1869, 405 und Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 133. — [77]) Hinsichtlich der Prioritätsfrage vergl. Newlands, Chem. News XXXII, 21 u. 192. L. Meyer, Ber. chem. Ges. XIII, 259 und Mendelejeff, ibid. XIII, 1796.

Reihen unter einander grösser sind, als zwischen Elementen, die theils paaren, theils unpaaren Reihen angehören.

Von Anwendungen des „periodischen Gesetzes" haben folgende zwei hervorragende Wichtigkeit erlangt. Erstens die zur Bestimmung oder Correction der Atomgewichte ungenügend bekannter Elemente, und zweitens die zur Prognose der Eigenschaften unbekannter Elemente.

Hinsichtlich des ersten Punktes muss hier Folgendes Erwähnung finden: Das Atomgewicht des Berylliums nahm Mendelejeff dem Vorschlage Awdejeff's entsprechend[78]) zu 9 an, indem er es mit Magnesium in eine Gruppe stellte, während es bis dahin vielfach als ein dem Aluminium ähnliches Metall mit dem Atomgewichte 13,5 betrachtet wurde. Diese Ansicht hat eine längere Discussion hervorgerufen, die aber mit dem vollständigen Siege von Mendelejeff's Ansicht endigte[79]). — Das Atomgewicht des Indiums wurde $1^1/_2$ mal so gross als vorher, d. h. zu 113 angenommen, was durch die Bestimmung der specifischen Wärme dieses Metalls durch Bunsen[80]) und Mendelejeff[81]) sehr bald bestätigt wurde. Das Atomgewicht des Urans wurde verdoppelt, welche Ansicht durch die schöne und eingehende Untersuchung Zimmermann's[82]) als den Thatsachen durchaus entsprechend gefunden wurde. Schliesslich sei hervorgehoben, dass Mendelejeff das Atomgewicht des Tellurs zu 125 annahm, entgegen den früheren Bestimmungen, welche 128 ergeben hatten. Auch dies ist neuerdings durch Bestimmung des Atomgewichtes bei einem besonders gereinigten Präparate bestätigt worden[83]).

Geradezu erstaunliche Erfolge aber haben Mendelejeff's Prognosen neuer Elemente aufzuweisen. Um die Einordnung

---

[78]) Pogg. Ann. LVI, 101; vergl. auch Klatzo, Journ. f. prakt. Chem. CVI, 227. — [79]) Nilson und Pettersson, Ber. XI, 381; XIII, 1451 und XVII, 987. L. Meyer, ibid. XIII, 1780; Reynolds, Ber. XIII, 2412; Nilson, Ber. XIII, 2035. — [80]) Pogg. Ann. CXLI, 1. — [81]) Bull. de l'Acad. de St. Petersbourg 1870, 445. — [82]) Ann. Chem. Pharm. CCXIII, 285; CCXVI, 1. — [83]) Brauner, Ber. chem. Ges. XVI, 3055

in Gruppen und Reihen zu ermöglichen und um zu etwa gleichen Differenzen bei den auf einander folgenden Gliedern zu gelangen, mussten Lücken bleiben, die nach Mendelejeff von bisher unbekannten aber existirenden Elementen eingenommen werden. Atomgewichte und sonstige Eigenschaften derselben konnte er aus der Stellung mit Hülfe der Gruppen- und Reiheneigenschaften bestimmen, die ja wie ein Coordinatensystem zu Hülfe genommen werden konnten. So zeigten sich in den ersten fünf Reihen drei Lücken, die er als Ekabor (Atomgew. 44), Ekaaluminium (Atomgew. 68) und Ekasilicium (Atomgew. 72) bezeichnete. Diese drei Elemente sind inzwischen mit etwa den von Mendelejeff prognosticirten Eigenschaften aufgefunden worden. Es ist das von Nilson[84]) entdeckte Scandium mit dem Atomgew. 44, das von Lecoq de Boisbaudran[85]) entdeckte Gallium mit dem Atomgew. 69,8 und das von Winkler[86]) entdeckte Germanium mit dem Atomgew. 72,32.

Aber nicht nur diese Erfolge sind es, welche dieser Theorie einen so hohen Werth verleihen. Dieselbe hat die Chemie geistig so durchdrungen, dass die Untersuchungen über die Elemente und ihre Verbindungen neue Bedeutung gewonnen haben. Durch das Band, welches sie zwischen den einzelnen Elementen bildet, verleiht sie jeder solchen Specialuntersuchung den Reiz einer Arbeit von allgemeinem Interesse.

Von ebenso grosser Bedeutung können Forschungen werden, welche die Affinität zum Gegenstande haben, diese in eine mathematische Form zu kleiden suchen und an Berthollet's Verwandtschaftslehre anknüpfen[87]). Wenn dieselben auch noch nicht in so abgeschlossener Form wie die eben behandelten vorliegen, wenn sie auch noch nicht nach allen Richtungen hin geprüft und die Erfolge weniger frappant sind wie jene, so ist doch der Gegenstand zu wichtig

---

[84]) Ber. chem. Ges. XII, 550, 554; XIII, 1439. — [85]) Comptes rendus LXXXI, 493 u. 1100; LXXXVI, 475 etc. — [86]) Journal f. prakt. Chem. XXXIV, 177. — [87]) Vergl. S. 40.

und die gewonnenen Resultate zu beachtenswerth, um sie hier vollständig zu übergehen.

Bahnbrechend für diese Forschritte ist eine Untersuchung von Guldberg u. Waage[88]. Diese führen statt des Berthollet'schen Begriffs der chemischen Masse den der activen Masse ein, indem sie darunter die in der Raumeinheit enthaltene Menge eines Stoffes verstehen. Die chemische Kraft nun, mit welcher zwei Stoffe auf einander einwirken, ist gleich dem Producte ihrer activen Massen multiplicirt mit den Affinitätscoëfficienten, unter welchen sie von der chemischen Natur der Stoffe und der Temperatur abhängige Grössen verstehen[89].

Wenn in einem chemischen Processe die Substanzen A und B in A' und B' umgesetzt werden, und umgekehrt A' und B' sich in A und B umsetzen lassen, so tritt Gleichgewicht ein, wenn die zwischen A und B wirkende Kraft der zwischen A' und B' wirkenden gleich ist. Bezeichnet man nun die activen Massen von A und B mit p und q, die von A' und B' mit p' und q', sind ferner k und k' die Affinitätscoëfficienten, so muss für das Gleichgewicht sein:

$$kpq = k'p'q'.$$

Zur Anwendung dieser Gleichung ist es zweckmässig, statt der Mengen p, q, p', q' die Anzahl Molecüle, d. h. also, die Quotienten aus Moleculargewicht in die vorhandenen Mengen einzuführen.

Verschiedentlich wurde dieses „Gesetz der chemischen Massenwirkung" geprüft und vielfach ist der thatsächliche Befund damit in Uebereinstimmung. In dieser Hinsicht muss hier zuerst die schon 1861 und 1862, also mehrere Jahre vor der Untersuchung von Guldberg und Waage ausgeführte Arbeit von Berthelot und Péan de Saint-Giles[90] über die Esterbildung Erwähnung finden. Hier wurde namentlich

---

[88]) Etudes sur les affinités chimiques. Christiania 1867 und Journ. f. prakt. Chem. XIX, 69. — [89]) Vergl. auch Van t'Hoff, Ber. chem. Ges. X, 669. — [90]) Ann. Chim. Phys. (3) LXV, 385; LXVI, 5; LXVIII, 225.

die Grenze der Esterbildung und die Geschwindigkeit der Reaction studirt, und es sind die gefundenen Zahlenwerthe den theoretisch berechneten genügend nahe. Fortgesetzt und erweitert wurden diese Versuche durch Menschutkin[91]), der die Esterbildung in der genannten Richtung für die verschiedensten Alkohole und Säuren geprüft hat und so einen wichtigen Beitrag lieferte zu dem verschiedenen Verhalten von Körpern verschiedener Structur. Weiter gehören hierher die ausführlichen und interessanten thermochemischen Arbeiten von Thomsen[92]) und die volumchemischen Studien von Ostwald[93]), welche nicht nur die Theorie bestätigten, sondern auch erweiterten. Dieselben beziehen sich hauptsächlich auf die Affinitätsverhältnisse zwischen Säuren und Basen. Es wird hier der Begriff der Avidität eingeführt, welcher etwa dem entspricht, was man früher weniger scharf als Stärke der Säuren oder Basen zu bezeichnen pflegte. Man versteht darunter das Theilungsverhältniss zweier Körper in einen dritten, dessen Menge zur vollständigen Sättigung der zwei ersten nicht genügt, und es wird gezeigt, dass die Avidität der Wurzel aus dem Verhältnisse der Affinitätscoëfficienten gleich ist.

Wichtig sind ferner die Untersuchungen von Horstmann[94]) über die unvollständige Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, über die partielle Zersetzung von Eisenoxydsalzen durch Wasser, welche G. Wiedemann[95]) mit Hülfe einer magnetischen Methode ausführte, und über die Theilungsverhältnisse von Säuren zwischen zwei Alkaloide, welche Jelett[96]) durch Bestimmung des optischen Drehungs-

---

[91]) Ber. chem. Ges. X, 1728 u. 1898; XI, 1507, 2117, 2148; XIII, 162, 1812; XIV, 2630. Ann. Chem. Pharm. CXCV, 334; CXCVII, 193. Ann. Chim. Phys. (5) XX, 289; XXIII, 14 und XXX, 81. — [92]) Pogg. Ann. CXXXVIII, 65 und thermochem. Untersuchungen I. — [93]) Journ. prakt. Chem. (2) XVI, 385; XVIII, 328; XIX, 468; XXV, 1. Pogg. Erg. VIII, 167. Wiedem. Ann. II, 429 und 671. — [94]) Ann. Chem. Pharm. CXC, 228. — [95]) Wiedem. Ann. V, 45. — [96]) Trans. Roy. Irish Acad. XXV, 371.

vermögens ermittelte. Auf alle diese und viele ähnliche Arbeiten kann hier nicht näher eingegangen werden[97]).

In einem gewissen Gegensatze zu diesen, hauptsächlich theoretischen Untersuchungen steht die Entdeckung einer Methode, welche wohl als das Glänzendste betrachtet werden kann, was die experimentelle Forschung in neuerer Zeit hervorgebracht hat. Ich meine die Spectralanalyse, jene Methode, die uns erlaubt hat, Schlüsse zu ziehen auf die chemische Zusammensetzung ferner Weltkörper, deren stoffliche Beschaffenheit bis dahin völlig unbekannt gewesen ist, und mit deren Hülfe die Zahl der Elemente um sechs vermehrt wurde.

Es würde zu weit führen, die Vorarbeiten zu den classischen Untersuchungen von Kirchhoff und Bunsen[98]) mitzutheilen, ich verweise in dieser Hinsicht auf eine historische Darlegung dieses Gegenstandes durch Mousson[99]), auf einige Notizen Tyndall's[100]) und besonders auf eine darauf bezügliche Abhandlung von Kirchhoff[101]). Hier muss ich mich mit einigen Angaben in dieser Hinsicht begnügen.

Wollaston sah 1802 zuerst die dunkeln Linien im Spectrum der Sonne[102]), welche 1814 von Fraunhofer[103]), dem Wollaston's Beobachtungen unbekannt geblieben, näher untersucht und bestimmt wurden. J. Herschel hat 1822 die hellen Streifen beobachtet[104]), welche bei der Zerlegung das durch Metallsalze gefärbte Licht der Flammen zeigt. Diese Erscheinung wurde durch Talbot[105]) und Brewster[106]) weiter verfolgt. Swan hat auf die grosse Empfindlichkeit dieser Reaction, namentlich für das Kochsalz, hingewiesen[107]).

---

97) Vergl. Art. Affinität von E. Wiedemann, in Ladenburg, Handwörterb. d. Chem. I, 114. — 98) Pogg. Ann. CX, 161 u. CXIII, 337; vergl. ferner Kirchhoff, Abhandl. der Berl. Akad. 1861 und Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chem. Elemente. — 99) Connaissances sur le spectre; Bibl. univers. de Genève (2) X, 221. — 100) Phil. Mag. (4) XXII, 155. — 101) Pogg. Ann. CXVIII, 94. — 102) Phil. Trans. 1802. — 103) Gilbert, Ann. Phys. LVI, 278. — 104) Treatise on light. — 105) Brewster, Journ. of science V, 77; Phil. Mag. (3) III, 35; IV, 114; IX, 3. — 106) Pogg. Ann. Phys. 1836, XXXVIII, 61; vergl. Comptes rendus LXII, 17. — 107) Edinb. Trans. for 1856; vergl. Phil. Mag. (4) XXVII, 173.

Auf die Coincidenz der D-Linie mit der gelben Natriumlinie machte schon Fraunhofer aufmerksam; Brewster fand die Kaliumstreifen mit anderen Fraunhofer'schen Linien übereinstimmend und ähnliche Beobachtungen machte auch Foucault[108]).

Zwei Punkte sind es namentlich, welche für die Spectralanalyse fundamental sind und welche wir den Forschungen von Kirchhoff und Bunsen verdanken. Erstens die Thatsache, dass jedes Element im glühenden, dampfförmigen Zustande durch ein bestimmtes discontinuirliches Spectrum charakterisirt ist, eine Thatsache, die selbst Swan noch nicht mit Sicherheit zu behaupten wagte, und zweitens das Gesetz der elektiven Absorption, welchem Angström[109]) und Balfour-Stewart[110]) nahe gekommen waren, ohne es aber vollständig und klar erfasst zu haben. Dieses ist jetzt unter dem Namen des Kirchhoff'schen Gesetzes bekannt, es wurde von diesem[111]) mathematisch, von Kirchhoff und Bunsen durch den berühmten Versuch der Umkehrung der Linien experimentell bewiesen und sagt aus, dass für alle Körper das Verhältniss zwischen Emmissionsvermögen und Absorptionsvermögen bei derselben Temperatur für Strahlen gleicher Wellenlänge das gleiche ist. Es folgt daraus, dass alle Körper bei derselben Temperatur zu glühen beginnen, d. h. Licht von derselben Wellenlänge ausgeben und dass glühende Körper nur solche Strahlen absorbiren, welche sie ausgeben. Da nun glühende Gase Maxima und Minima der Lichtintensitäten besitzen, während feste und flüssige Körper bei genügendem Erhitzen alle Lichtarten ausstrahlen, so werden die ersteren auch ein elektives Absorptionsvermögen besitzen müssen, was bei den letzteren im Allgemeinen nicht der Fall ist[111a]). So erklären sich denn die Fraunhofer'schen Linien als Folgen von Absorptionen

---

108) Ann. chim. phys. (3) LVIII, 476. — 109) Pogg. Ann. XCIV, 141. — 110) Trans. Roy. Soc. Edinburgh 1858. — 111) Pogg. Ann. CIX, 275. — 111a) Eine Ausnahme bilden z. B. die Didymsalze, welche ein electives Absorptionsvermögen besitzen.

durch glühende Dämpfe. Ihre Existenz führte zur Aufklärung der physikalischen Natur der Sonne, die Bestimmung der Lage (Wellenlänge) dieser Linien und die Vergleichung mit den Emissionsspectren der Elemente im gasförmigen Zustande zur Feststellung der chemischen Zusammensetzung dieses Weltkörpers. So ward Kirchhoff der Begründer einer neuen Wissenschaft, der Astrochemie. Diese, obgleich erst 20 Jahre alt, hat schon grosse Erfolge aufzuweisen. Durch sie hat die Astronomie neue Aufgaben und Methoden erhalten, die ihr Arbeitsgebiet ungemein erweitert haben, auf die näher einzugehen hier aber nicht möglich ist.

Von welcher Wichtigkeit die Spectralanalyse für die Chemie ist, konnten die Entdecker der Methode selbst darlegen, sowohl durch den Hinweis auf ihre Anwendung in der analytischen Chemie, als auch durch Auffindung zweier neuer Elemente, des Cäsiums und Rubidiums. Die Entdeckung des Thalliums durch Crookes[112]), des Indiums durch Reich und Richter[113]), ebenso wie die des Galliums und des Scandiums, von denen schon die Rede war[114]), verdanken wir derselben Methode.

Von neueren Forschungen auf diesem Gebiete ist hervorzuheben die Arbeit von A. Mitscherlich, der zeigen konnte, dass nicht nur jedes Element, sondern jede Verbindung in Gasform ein eigenes Spectrum besitzt[115]), die Untersuchung von Plücker und Hittorf, welche nachwiesen, dass jedem Elemente zwei Spectren entsprechen, nämlich neben dem Linienspectrum das Spectrum 1. Ordnung oder Bandenspectrum[116]), ferner die Forschungen über quantitative Spectralanalyse, namentlich von Vierordt[117]) und von Glan[118]) und schliesslich die zahlreichen Arbeiten, welche Beziehungen nachweisen wollen zwischen den Emissionsspectren von Elementen, wie die von

---

[112]) Phil. Mag. (4) XXI, 301; Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 203. — [113]) Journ. prakt. Chem. LXXXIX, 441. — [114]) Vergl. S. 334. — [115]) Pogg. Ann. CXVI, 499 und CXXI, 459. — [116]) Phil. Trans. CLV, 1. — [117]) Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren. Tübingen 1873. — [118]) Wiedem. Ann. 1877, I, 351; vergl. auch Hüfner, Journ. f. prakt. Chem. XVI, 290.

Lecoq de Boisbaudran[119]) und von Ciamician[120]) oder zwischen den Absorptionsspectren bei Verbindungen, wie die von Abney und Festing[121]), von Krüss[122]) u. A.

Dieser analytischen Methode steht eine synthetische gegenüber, der allerdings die allgemeine Anwendbarkeit, welche die erstere besitzt, nicht zugesprochen werden kann; ich meine die Synthese der Mineralien. Angeregt wurden derartige Versuche durch Beobachtungen von Koch (1809)[123]) und namentlich von Hausmann und Mitscherlich, welche unter den bei metallurgischen Processen entstandenen Schlacken etc. Producte fanden, die sich mit bekannten Mineralien als identisch erwiesen. Der erste gelungene Versuch derart rührt von James Hall her, welcher durch Erhitzen unter Druck krystallisirten kohlensauren Kalk (Marmor) darstellte[124]). Berthier und Mitscherlich gewannen künstlichen Glimmer, Pyroxen und ähnliche Mineralien durch Schmelzen von Kieselsäure mit Kalk, Magnesia und Eisenoxyd[125]). Gaudin stellte kleine Rubine dar durch Schmelzen von Ammoniakalaun unter Zusatz von etwas Chromoxyd in einem Knallgasgebläse[126]). Gay-Lussac erhielt krystallisirten Eisenglanz durch Einwirkung von Wasserdampf auf Eisenchlorid[127]). Eine ganze Reihe von krystallinischen schwer oder unschmelzbaren Mineralien konnte Ebelmen darstellen, indem er Borax oder Borsäure als Krystallisationsmittel benutzte[128]). Becquerel gewann in Wasser unlösliche Körper im krystallinischen Zustande, so das Chlorsilber, das Schwefelsilber, das Kupferoxydul, das basisch kohlensaure Kupfer u. s. w., indem er langsam verlaufende chemische Reactionen benutzte[129]).

---

[119]) Comptes rendus LXIX, 445, 606, 657 etc. — [120]) Wiener Ber. LXXVI, (2), 499; LXXIX, (2), 8 und LXXXII, 2. — [121]) Journal of the chem. soc. 1882, 130. — [122]) Ber. chem. Ges. XVI, 2051; XVIII, 1426. — [123]) Ueber krystall. Hüttenproducte. — [124]) Gehlen, Journ. Chem. I, 271. — [125]) Ann. chim. phys. XXIV, 355. — [126]) Ann. Pharm. XXIII, 234. — [127]) Ann. chim. phys. LXXX, 163; Ann. chim. phys. I, 33. — [128]) Compt. rendus XXV, 661 und Ann. chim. phys. XXII, 213. — [129]) Ann. chim. phys. LI, 101.

Ohne auf weitere Einzelheiten hier eingehen zu können, will ich noch mittheilen, dass sich Senarmont die Aufgabe stellte und wenigstens theilweise löste, die Bedingungen festzustellen und zu realisiren, unter denen die natürlich vorkommenden, in Gängen krystallisirten Mineralien entstehen. Er benutzte dazu vorzugsweise Wasser, das er unter Druck bei etwa 350° einwirken liess[130]. Ferner sei noch hervorgehoben, dass Sainte Claire-Deville[131] und seine Schüler die das Krystallisiren begünstigende Wirkung des Fluorwasserstoffs und anderer Fluorverbindungen kennen gelehrt und benutzt haben und schliesslich, dass Hautefeuille[132] der Erste war, welcher Kali- und Natronfeldspath künstlich darstellte.

Einen grossen Fortschritt in der Erkenntniss des Zusammenhanges der verschiedenen Aggregatzustände der Materie bekundet die Einführung des Begriffes der kritischen Temperatur oder des absoluten Siedepunktes.

Schon 1822 beobachtete Cagniard de la Tour[133], dass beim Erhitzen von Flüssigkeiten in zugeschmolzenen Röhren, die sie zum grösseren Theil anfüllen, eine Temperatur erreicht werden kann, bei welcher der Meniscus verschwindet und das Ganze ein durchaus homogenes Ansehen darbietet. Er schloss daraus, dass bei dieser Temperatur trotz des Druckes die Flüssigkeit in Gas verwandelt werde. So beachtenswerth auch diese Versuche waren, so erregten sie doch keine grössere Aufmerksamkeit, und erst 33 Jahre später wurden von Wolf[134] und von Drion[135] für einige Flüssigkeiten die Temperaturen zu bestimmen gesucht, bei denen sie in den Cagniard de la Tour'schen Zustand übergingen. Im Jahre 1861 führt Mendelejeff für diese Temperatur den sehr passenden Namen „absoluter Siedepunkt“ ein und definirt diesen als diejenige Temperatur, bei welcher sowohl die Cohäsion der Flüssigkeit, als auch die Verdampfungswärme

---

130) Ann. Chem. Pharm. LXXX, 212. — 131) Caron und Deville, ibid. CVIII, 55; CIX, 242 etc. — 132) Comptes rendus XC, 830. — 133) Ann. chim. phys. XXI, 127, 180 und XXII, 410. — 134) Ibid. (3) LIX, 265. — 135) Ibid. (3) LVI, 33.

gleich Null ist und bei der sich die Flüssigkeit unabhängig von Druck und Volum in Dampf verwandelt[136].

Acht Jahre später erschien die berühmte Abhandlung von Andrews[137], in welcher der Zusammenhang zwischen Druck, Volum und Temperatur bei dem Kohlendioxyd genau untersucht und nachgewiesen wurde, dass über 30,92° C. dasselbe nicht mehr verflüssigt werden kann. Er bezeichnet diese Temperatur als kritische Temperatur und ferner den Druck, bei dem etwas unterhalb der kritischen Temperatur gerade noch Verflüssigung eintritt, als kritischen Druck. Die Beobachtungen von Andrews gestatteten, Isothermen für das Kohlendioxyd bei verschiedenen Temperaturen zu ziehen, welche die Beziehungen zwischen Druck und Volum darstellten. Dabei zeigte sich, dass diese Curven unter 30,92° C. unstetige waren, aus verschiedenen Theilen bestanden, was oberhalb dieser Temperatur nicht mehr der Fall ist. Wenn auch bei den nächst höheren Temperaturen noch geringe Krümmungsänderungen stattfinden, so ist dies schon bei 48° nicht mehr der Fall, die Curve folgt in ihrem ganzen Verlaufe der für Gase geltenden Gleichung:

$$p v = C,$$

d. h. sie ist eine rechtwinkelige Hyperbel. Deshalb hat man die früher üblichen Definitionen von Dampf und permanentem Gas verlassen und nennt heute Gas jede elastische Flüssigkeit, welche über ihre kritische Temperatur erhitzt ist[138]. Die Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes zeigt sich namentlich dann, wenn eine Flüssigkeit bei einem höheren als dem kritischen Drucke erhitzt wird. Hier findet niemals eine Trennung in Flüssigkeit und Gas statt, sondern die Flüssigkeit verwandelt sich in Gas, ohne dass diese Umwandlung durch Heterogenwerden irgendwie bemerkbar wird[139].

---

136) Ann. Chem. Pharm. CXIX, 1. — 137) Phil. Trans. 1869 (2), 575; Jahresber. 1870, 27. — 138) Neuerdings hat Wroblewsky (Monatshefte VII, 383) den Begriff der kritischen Temperatur angegriffen, doch kann darauf hier nicht mehr Rücksicht genommen werden. — 139) Vergl. Ostwald, Allgem. Chemie I, 267.

Diese Untersuchungen haben auf die Versuche zur Verdichtung von Gasen einen entscheidenden Einfluss ausgeübt. Bekanntlich hat sich Faraday zuerst dieser Aufgabe mit grossem Erfolge zugewendet und eine ganze Reihe von Gasen sind durch ihn in höchst einfacher und sinnreicher Weise verflüssigt worden[140]). Er arbeitete in kleinem Maassstabe; in grösseren Mengen wurde die Kohlensäure zuerst durch Thilorier verflüssigt[141]). Dessen Erfahrungen benutzend, setzte dann Faraday seine Untersuchungen fort[142]), ohne aber bei Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd etc. ein Resultat zu erzielen, und selbst Natterer konnte den Wasserstoff nicht verflüssigen, als er ihn einem Drucke von 2790 Atmosphären aussetzte[143]).

Erst 1877 gelang es ziemlich gleichzeitig Pictet[144]) und Cailletet[145]), die meisten der sogenannten permanenten Gase zu verflüssigen, doch war es bei den von ihnen angewandten Methoden und Hülfsmitteln noch nicht möglich, die Körper in statisch flüssigem Zustande zu sehen, und die physikalischen Constanten (Siedepunkt, kritische Temperatur, Dichte etc.) festzustellen. Dies gelang erst Wroblewsky[146]), dessen Arbeit als ein Muster vollendeter Technik betrachtet werden darf.

Der innige Zusammenhang zwischen Physik und Chemie, welcher schon bei dem eben behandelten Gegenstande hervorgetreten ist, zeigt sich noch deutlicher, wenn wir nun zur Thermochemie übergehen, einem Capitel, das für beide Disciplinen von gleicher Bedeutung ist und auch fast gleichmässig von Männern, welche diesen verschiedenen Gebieten angehören, bearbeitet wurde. Als Begründer der Thermochemie dürfen Lavoisier und Laplace angesehen werden, nicht nur ihrer experimentellen Arbeiten über specifische, latente und Verbrennungswärmen, sondern auch ihrer begrifflichen Definitionen

---

140) Phil. Trans. 1823, 160, 189. — 141) Ann. chim. phys. LX, 427. — 142) Phil. Trans. 1845, 1; Pogg. Erg. II, 193. — 143) Pogg. Ann. XCIV, 436. — 144) Compt. rendus LXXXV, 1214, 1220; Ann. chim. phys. (5) XIII, 445. — 145) Comptes rendus LXXXV, 815; Ann. chim. phys. (5) XV, 132. — 146) Monatshefte 1885, VI, 204.

wegen [147]), und zumal wegen des fundamentalen, wenn auch nicht ganz scharf formulirten Satzes, den sie aus dem Gesetze der Mechanik von der Erhaltung der lebendigen Kräfte ableiten:

Die bei einer Verbindung oder Zustandsänderung frei gewordene Wärme wird bei der Zerlegung oder Rückkehr in den ursprünglichen Zustand wieder verbraucht und umgekehrt [148]).

Dieser Satz wurde im Jahre 1840 von Hess in eine andere, für die praktische Thermochemie sehr wichtige und streng richtige Form gebracht: Die einem chemischen Vorgange entsprechende Wärmeentwicklung ist dieselbe, ob der Vorgang in verschiedenen Abtheilungen oder auf einmal durchlaufen wird [149]).

Er hat denselben empirisch festgestellt und vielfach benutzt, um Wärmemengen zu bestimmen, die einer directen Messung unzugänglich sind, verfuhr also genau in derselben Weise, wie dies heute noch geschieht.

Von grossem Werth sind die umfangreichen Arbeiten von Favre und Silbermann [150]), die zum Theil sehr genaue Wärmebestimmungen, namentlich Verbrennungswärmen enthalten und bis vor 25 Jahren die empirische Grundlage der Thermochemie bildeten. Neuerdings sind sie freilich überholt durch die ausgezeichneten, fast das ganze Gebiet der Chemie umfassenden Versuche von J. Thomsen und Berthelot.

Der Erstere [151]) erkennt, dass der Hess'sche Satz eine Folgerung aus dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie ist, welche er seinen theoretischen Betrachtungen zu Grunde legt. Er stellt dann ein zweites Princip auf, wonach jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur von einer Wärmeentwicklung begleitet sei, welches er sowohl theoretisch

---

147) Vergl. S. 28. — 148) Oeuvres de Lavoisier, II, p. 287. — 149) Pogg. Ann. L, 385; LII, 79. — 150) Ann. chim. phys. (3) XXXIV, 357; XXXVI, 1; XXXVII, 406. — 151) Pogg. Ann. LXXXVIII, 349; XC, 261; XCI, 83; XCII, 34; CXXXVIII, 65. Siehe auch Ber. chem. Ges. II, 482, 701; III, 187, 496, 716, 927; IV, 308, 586, 591, 597, 941;

wie empirisch zu begründen sucht. Vielfach stimmt das Princip mit der Erfahrung überein, doch sind auch Ausnahmen bekannt, die aber vielleicht anderweitig erklärt werden können. Man kann daher behaupten dass die chemischen Kräfte für sich allein immer exothermische Reactionen hervorzurufen streben [152]), indem man die endothermischen Reactionen als Folge einer Wirkung der Wärme auffasst [152]).

Neuerdings hat Thomsen versucht, aus den empirisch gefundenen Zahlen die Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs, in Calorien ausgedrückt, zu bestimmen und aus diesen Grössen weiter die Bildungswärmen vieler organischen Verbindungen abzuleiten. Auch hier hat sich meist eine grosse Uebereinstimmung gezeigt, aber auch hier sind Ausnahmen zu verzeichnen. Dass solche Betrachtungen dazu benutzt werden können, die Structur der organisehen Verbindungen zu controliren, wurde gelegentlich schon hervorgehoben [153]).

Berthelot [154]) hat drei Principien aufgestellt, von denen das erste dahin lautet, dass die Wärmeentwicklung bei chemischen Processen ein Maass für die dabei geleistete chemische und physikalische Arbeit sei, also eine Anwendung des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie ist. Nach dem zweiten Princip hängt die Wärmeentwicklung eines chemischen Vorganges, bei dem keine äussere Arbeit geleistet wird, nur vom Anfangs- und Endzustande des Systems ab und ist also eine schärfere Fassung des Satzes von Lavoisier und Laplace (vergl. S. 344). Das dritte Princip endlich sagt aus, dass: jede chemische Umwandlung, welche ohne Hülfe einer fremden Energie vollendet wird, zur Bildung des Körpers oder des Systems von Körpern strebt, für den die Wärmeentwicklung ein Maximum ist.

V, 170, 181, 508, 614, 1014; VI, 223, 423, 697, 710, 1330, 1434; VII, 31, 397, 452, 996, 1002; IX, 162, 268, 307; X, 1017 etc. und Thermochem. Untersuchungen. Leipzig, vier Bände. — [152]) Vergl. Horstmann, Theor. Chemie, S. 612 u. f. — [153]) Vergl. S. 297. — [154]) Ann. chim. phys. (4) VI, 290; XVIII, 103; XXVIII, 94; (5) IV, 5 etc. Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie 1879, zwei Bände.

Dieses „Princip der grössten Arbeit“ hat viel Staub aufgewirbelt. Nicht nur wurde seine Selbstständigkeit bestritten, indem es als eine Wiederholung des Thomsen'schen Satzes (vergl. S. 345) angesehen wurde[155], es wurde auch seine Richtigkeit angegriffen. Berthelot ist gegen beides aufgetreten, doch hat er die allgemeine Richtigkeit des Princips nicht beweisen können[156].

Beiläufig sei hier noch bemerkt, dass die jetzt sehr gebräuchlichen Bezeichnungen der Wärmetönung von Thomsen[157], die von exothermischer und endothermischer Reaction von Berthelot[158] eingeführt wurden.

Beziehungen zwischen elektrischen und chemischen Kräften aufzufinden, beschäftigt die genialsten Forscher seit Davy und Berzelius, ohne dass in dieses wichtige Gebiet bisher volle Klarheit gekommen wäre. Faraday's elektrolytisches Gesetz[159] ist ein empirisches, es darf heute als eine der mächtigsten Stützen der Valenztheorie angesehen werden[160], und doch ist ein tieferes theoretisches Verständniss für dasselbe noch nicht vorhanden. Bietet doch die Erscheinung der Elektrolyse selbst noch ungelöste Räthsel dar, obgleich wir durch die schönen Untersuchungen von Daniell und Miller[161], von Hittorf[162] und von Kohlrausch[163] mancherlei Aufklärung erhalten haben. Ein fundamentaler Punkt scheint indess neuerdings seine Erledigung gefunden zu haben, ich meine die Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft auf die elektrolytischen Vorgänge, der Zusammenhang zwischen chemischer Energie und elektromotorischer Kraft. Die Klarstellung dieser Beziehungen ver-

---

[155]) Thomsen, Ber. chem. Ges. VI, 423; Berthelot, Bull. soc. chim. XIX, 485; Ostwald, Allgem. Chem. II, 20. — [156]) Vergl. Rathke, Ueber die Principien der Thermochemie, Halle 1881 und namentlich Helmholtz: Zur „Thermodynamik chemischer Vorgänge“ Akad. Ber. 1882, 22 u. 825. — [157]) Pogg. Ann. LXXXVIII, 351. — [158]) Mécan. chim. II, 18. — [159]) Phil. Trans. 1834, 77; Pogg. XXXIII, 301. — [160]) Ladenburg, Ber. chem. Ges. VII, 753. — [161]) Pogg. Erg. I, 565; Pogg. Ann. LXIV, 18. — [162]) Pogg. Ann. LXXXIX, 176; XCVIII, 1; CIII, 1; CVI, 337, 513. — [163]) Wiedem. Ann. VI, 1 u. 145.

danken wir den wichtigen Untersuchungen von Braun[164]) und von Helmholtz[165]). Ersterer zeigte, dass es Ketten giebt, deren elektromotorische Kraft kleiner, und solche, bei denen sie grösser ist, als der chemischen Energieänderung entspricht. Helmholtz stellte den Satz auf, dass die Stromenergie nur dann der chemischen Energie gleich sei, wenn die elektromotorische Kraft des Elements von der Temperatur unabhängig ist. Nimmt die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur zu, so wird neben der chemischen Energie noch Wärme zur Erzeugung des Stromes verbraucht, im umgekehrten Falle wird ein Theil der chemischen Energie als Wärme frei.

Die Richtigkeit dieses Satzes ist ausser von Helmholtz selbst, auch von mehreren anderen Forschern[166]), namentlich von Jahn[167]) experimentell bestätigt worden.

Die für Theorie und Praxis gleich wichtigen Beziehungen zwischen optischen und chemischen Eigenschaften können hier nur gestreift werden, da nur wenig Resultate von allgemeiner Bedeutung hervorzuheben sind. Chemische Lichtwirkungen sind namentlich in drei Fällen näher studirt worden: 1. bei den Silbersalzen[168]), 2. bei der Assimilation der grünen Pflanzentheile[169]), 3. bei dem Chlorknallgasgemisch[170]).

Dass die Lichtintensität der erzeugten Wirkung proportional sei, hat schon Draper zu beweisen gesucht; durch Bunsen und Roscoe sind diese Beweise vervollständigt worden. Dass nicht alle Strahlen gleichmässig an der Lichtwirkung participiren, ward schon von Scheele erkannt, von

---

164) Wiedem. Ann. V, 182; XVI, 561 und XVII, 593. — 165) Ber. Berlin. Akad. 1882, 22 und 825. Gesamm. Abhandl. II, 985. — 166) Czapski, Wiedem. Ann. XXI, 209; Gockel, ibid. XXIV, 618. — 167) Jahn, ibid. XXVIII, 21. — 168) Scheele, Von der Luft und dem Feuer, S. 72; Senebier, Mémoires phys. chim.; Draper, Phil. Mag. (3) XIX, 195 etc. — 169) Senebier, l. c.; Ingenhousz, Versuche mit Pflanzen, Leipzig 1780; Daubeny, Phil. Trans. 1836, 149; Draper, Phil. Mag. (3) XXIII, 161; Sachs, Bot. Zeitung 1864; Müller, Bot. Untersuchungen, 1872; Pfeffer, Pogg. Ann. CXLVIII, 86; Pringsheim, Ber. d. Berl. Akad. 1881; Engelmann, Bot. Zeitung 1882, 1883, 1884; Reinke, Bot. Zeitschr. 1884, 1 etc. — 170) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. C, 48; CI, 254; CXVII, 529; Pogg. Erg. V, 177.

den verschiedenen späteren Forschern bestätigt und dann namentlich von Bunsen und Roscoe genauer festgestellt. Da verschiedentlich die Hauptwirkung im Violett gefunden wurde, so kam die Ansicht von den specifisch chemischen Strahlen auf, welche aber jetzt ganz verlassen ist. Es darf als nachgewiesen betrachtet werden, dass Strahlen aller Wellenlängen chemische Wirkungen ausüben können, wenn auch nicht mit derselben Intensität und verschieden je nach der chemischen Beschaffenheit der lichtempfindlichen Substanz. Wesentlich ist ferner, dass das Maximum der Wirkung bei verschiedenen chemischen Processen an verschiedenen Theilen des Spectrums gefunden wurde. Merkwürdigerweise haben die zahlreichen Versuche das Maximum der Spectralwirkung bei der Assimilation der Pflanzen festzustellen, nicht zu eindeutigen Resultaten geführt. Die Einen finden dieses Maximum im Gelb, die Anderen im Roth. Die Frage ist von erheblicher Wichtigkeit.

Die schon von Ingenhousz erkannte Thatsache, dass die Kohlensäurezerlegung in den grünen Pflanzentheilen stattfindet, hat bald dazu geführt, einen Zusammenhang zwischen dem Chlorophyllfarbstoffe und dem chemischen Processe der Assimilation zu vermuthen, und schon 1824 hat Dumas ausgesprochen, dass die von jenem Farbstoffe vorzugsweise absorbirten violetten Strahlen die für die Assimilation wirksamsten sein müssten[171]). Lommel hat dagegen die Ansicht vertreten[172]), dass die zwischen den Fraunhofer'schen Linien B und C liegenden Strahlen, weil sie die grösste Intensität besitzen und auch einem Absorptionsmaximum des Chlorophylls entsprechen, bei der Assimilation die Hauptrolle spielen dürften.

Da nun die thatsächlichen Befunde sich beiden Auffassungen nicht günstig erweisen, so hat Pringsheim im Anschluss an seine Untersuchungen über die Wirkung, welche das Licht auf die Oxydationsvorgänge im Pflanzenkörper ausübt, die Hypothese aufgestellt und zu beweisen gesucht, dass der

---

[171]) Essai de statique chimique des êtres organisées, p. 24. — [172]) Pogg. Ann. CXLIV, 581.

Chlorophyllfarbstoff nicht der chemisch wirksame Körper ist, sondern nur als ein Schirm dient, um die sonst extrem werdende Athmung in der Pflanze herabzusetzen[173]).

Dass bei der Lichtwirkung Licht absorbirt werden muss, hat schon Draper beweisen wollen (l. c.). Bunsen und Roscoe haben darüber messende Versuche angestellt, woraus hervorgeht, dass beim Chlorknallgas etwa $^1/_3$ der absorbirten Strahlen zur Leistung chemischer Arbeit verwendet werden. Nun ist aber Zweierlei zu unterscheiden: Fälle, wo, wie bei der Assimilation der grünen Pflanzentheile, das Licht die für den chemischen Vorgang (der unter Wärmeabsorption verläuft) nöthige Energie liefern muss, und solche, bei denen wie beim Chlorknallgas der chemische Process unter Wärmeentwicklung vor sich geht. In beiden Fällen aber scheint das Licht eine Arbeit zu leisten; im letzteren Falle freilich nur eine vorbereitende, durch welche die der Verbindung entgegenstehenden Hindernisse beseitigt werden. Dazu bedarf es einer gewissen Zeit, die man nach dem Vorschlage von Bunsen und Roscoe **photochemische Induction** nennt.

Hier bliebe schliesslich noch ein grosses Gebiet zu behandeln übrig, das der Molecularphysik. Diese beschäftigt sich mit der Feststellung der physikalischen Constanten der chemischen Körper und sucht Beziehungen zwischen diesen und der chemischen Zusammensetzung und Constitution. Als Gründer dieser Wissenschaft darf Hermann Kopp angesehen werden. Er hat sich seit dem Jahre 1842 damit beschäftigt, Siedepunkte und specifische oder Molecular-Volume von Flüssigkeiten zu bestimmen[174]). Damit die gewonnenen Zahlen mit einander verglichen werden konnten, mussten sie unter vergleichbaren Verhältnissen bestimmt werden, die Siedepunkte unter gleichem Druck und die specifischen Volume je bei dem Siedepunkte, so dass die entsprechenden Dämpfe gleiche Spannung besitzen. Der bei der Vergleichung leitende Gedanke

---

[173]) Lichtwirkung u. Chlorophyllfunction in der Pflanze. 1879. — [174]) Ann. Chem. Pharm. XLI, 86 u. 169; L, 142; Pogg. Ann. LXIII, 283; Ann. Chem. Pharm. XCIV, 18, 257; XCV, 121, 307; XCVI, 1, 153, 303; ibid. Sppl. V, 323 etc.

war zunächst der, dass einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz auch eine gleiche Veränderung der betreffenden Eigenschaft entspricht, oder auch, dass die Eigenschaft einer Verbindung die Summe der Eigenschaften ihrer Elementarbestandtheile ist. Empirisch wurde der einem Atome eines Elementes zukommende Werth bezüglich dieser Eigenschaft berechnet und mit diesen Zahlen und der Zusammensetzung die theoretische Grösse der Eigenschaft für die Verbindung festgestellt, welche mit der beobachteten verglichen wurde. Namentlich wurden derartige Untersuchungen bei den Molecularvolumen ausgeführt und dabei vielfach übereinstimmende Resultate erhalten. Später wurden aber auch Abweichungen gefunden, und es erwies sich als nothwendig, die Constitution der Verbindungen mit in Betracht zu ziehen, z. B. der einem Atom entsprechende Werth des Atomvolums wurde je nach der Verbindungsform desselben verschieden angenommen. Dadurch wurde in gewissen Fällen ein Mittel gegeben zur Controle der zunächst nur auf chemischem Wege ermittelten Structur (vergl. S. 271).

Dieser von Kopp mit grossem Glück und Geschick betretene Weg ist dann von vielen Forschern weiter verfolgt worden. Bis heute dauern die Untersuchungen über Molecularvolume fort und die gewonnenen Resultate werden in ähnlicher Weise wie bei Kopp discutirt und verwerthet[175]). Aber auch andere Eigenschaften der Körper wurden untersucht und in ähnlicher Weise mit der Zusammensetzung und Constitution in Beziehung gesetzt.

Namentlich ist dies geschehen hinsichtlich der Lichtbrechung der Flüssigkeiten und Gase. Da der Brechungsexponent einer Substanz sowohl von der Wellenlänge, wie von der Temperatur abhängig ist, so wurde dieser nicht selbst zur Vergleichung benutzt. Zunächst freilich suchte man sich

---

[175]) Vergl. u. A. Pierre, Ann. Chem. Pharm. LVI, 139; LXIV, 158; LXXX, 125; XCII, 6; Buff, ibid. Suppl. IV, 129; Ramsay, Ber. chem. Ges. XII, 1024; Thorpe, Chem. Soc. 1880, p. 141 und 327; Lossen, Ann. Chem. CCXIV, 138; Elsässer, ibid. CCXVIII, 302; R. Schiff, ibid. CCXX, 71 etc.

von der Dispersion dadurch unabhängig zu machen, dass man den Brechungsexponenten für eine bestimmte Wellenlänge zu Grunde legte. So hat Landolt bei seinen Untersuchungen zunächst den Exponenten für die Linie C des glühenden Wasserstoffs benutzt. Brühl dagegen hat unter Anwendung der Cauchy'schen Formel und nach Bestimmung des Brechungsindex für mehrere Wellenlängen einen von diesen unabhängigen (für unendlich lange Wellen geltenden) Coëfficienten berechnet[176].

Die Unabhängigkeit von der Temperatur hat man zunächst durch Anwendung des von Laplace für die brechende Kraft[177] gefundenen Ausdrucks $\frac{n^2 - 1}{d}$ (n Brechungsexponent, d Dichtigkeit) zu erreichen gesucht. Es hat sich aber bald gezeigt, dass dieser der gesuchten Bedingung (Unabhängigkeit von Temperatur) nicht genügt, auch hatte er mit dem Verlassen der Emissionstheorie des Lichts jede physikalische Bedeutung verloren. Gladstone und Dale[178]) zeigten nun empirisch, dass der Ausdruck $\frac{n - 1}{d}$ in vielen Fällen wenigstens dieser Forderung genüge. Das Product aus dieser Grösse und dem Moleculargewichte, das Refractionsäquivalent, legte Landolt seinen ausgedehnten Untersuchungen[179] zu Grunde und findet dieses namentlich von der Zusammensetzung abhängig (der Einfluss der chemischen Constitution wird constatirt, aber nicht verfolgt), so dass es ihm gelingt, die Refractionsäquivalente der Elementaratome von C, H und O zu berechnen und aus diesen wieder die den einzelnen Verbindungen zukommenden Grössen abzuleiten, welche mit den beobachteten vielfach grosse Uebereinstimmung zeigten. Er hatte übrigens seine Beobachtungen auf die Fettkörper der

---

176) Ann. Chem. Pharm. CC, 166. In einer gerade jetzt erschienenen Abhandlung (Ann. CCXXXV, 1) verwirft Brühl diesen Cauchy'schen Brechungscoëfficienten und kehrt wieder zu dem von der Dispersion abhängigen Index zurück. — 177) Mécanique céleste IV, 232. — 178) Phil. Trans. 1858 u. 1863. — 179) Pogg. Ann. CXVII, 353; CXXII, 545; CXXIII, 595.

organischen Chemie beschränkt. Weiter ausgedehnt wurden dieselben zunächst von Hagen[180]) und dann von Gladstone[181]), welche die Lichtbrechung vieler anorganischer Verbindungen feststellten und die Refractionsäquivalente fast bei allen Elementen bestimmten.

Unterdessen war von H. A. Lorentz[182]) und von L. Lorentz[183]) auf zwei von einander unabhängigen Wegen theoretisch eine andere Grösse $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\, d}$ als Brechungsconstante abgeleitet worden, welche namentlich von Landolt[183a]) und seinem Schüler Brühl benutzt worden ist. Sie nennen das Product aus dieser Grösse in das Moleculargewicht die Molecularrefraction, und Brühl hat diese namentlich für stark dispergirende Körper, für aromatische Verbindungen untersucht[184]). Er kommt zu dem Schlusse, dass die Atomrefraction der polyvalenten Elemente variabel und dass z. B. die des Kohlenstoffs wesentlich grösser ist, wenn doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindungen — oder wie er meint, ungesättigte Kohlenstoffvalenzen — in der Verbindung vorkommen. Er stellt diese Zunahme für je eine Aethylenbindung und je eine Acetylenbindung fest und berechnet dann wieder die Molecularrefractionen, wodurch er vielfach zu Zahlen gelangt, die mit den beobachteten übereinstimmen. Spätere Untersuchungen von Nasini und Bernheimer[185]) und von Kanonikoff[186]) haben die Schlüsse von Brühl nur theilweise bestätigt, doch hofft letzterer die Ausnahmen beseitigen zu können[187]), J. Thomson aber hat gezeigt, dass sich viele der von Brühl gefundenen Zahlen auch ohne Annahme doppelter oder dreifacher Kohlenstoffbindung berechnen lassen[187a]). Von besonderer Bedeutung

[180]) Pogg. Ann. CXXXI, 117. — [181]) Proc. Roy. Soc. XVI, 439; XVIII, 49 und XXXI, 327. — [182]) Wiedem. Ann. IX, 641. — [183]) Ibid. XI, 70. — [183a]) Ber. chem. Ges. XV, 1031. — [184]) Ann. Chem. CC, 139; CCIII, 1, 255, 363; CCXI, 121, 371. — [185]) Beibl. zu Pogg. Ann. 1883, 528; Accad. dei Lincei (3) XVIII, XIX etc. — [186]) Ber. chem. Ges. XIV, 1697; XVI, 3047; Journ. prakt. Chem. XXXI, 321; XXXII, 497. — [187]) Ann. Chem. CCXXXV, 1. — [187a]) Ber. chem. Ges. XIX, 2837.

werden diese Untersuchungen noch dadurch, dass den Betrachtungen Exner's[187b]) zu Folge, die Molecularrefractionen gleichzeitig die „wahren Molecularvolume“ darstellen.

Auf andere Untersuchungen, welche in ähnlicher Weise einen Zusammenhang zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften darthun wollen, kann hier nicht näher eingegangen werden, ich begnüge mich, auf einzelne zu verweisen. So auf die Untersuchungen, welche eine Beziehung zwischen der Schmelzpunktserniedrigung von Lösungen und dem Moleculargewicht des in Lösung befindlichen Stoffes darthun (Coppet[187c]) und Raoult[187d]), die sich an ähnliche ältere Versuche[187e]) anschliessen, auf die Arbeit von G. Wiedemann über den Molecularmagnetismus[188]), auf die Untersuchungen über die Transpiration der Gase von Graham[189]), von O. E. Meyer[190]) und von Maxwell[191]) und über die Transpiration der Dämpfe von Lothar Meyer[192]). Hervorzuheben sind noch die grundlegenden Untersuchungen von Biot über die Drehung der Polarisationsebene[193]), die daran sich schliessenden Arbeiten von Landolt[194]) u. A., und die Versuche über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene von Perkin[195]).

Mit einigen Worten muss ich schliesslich eingehen auf Beziehungen, die gefunden wurden zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung und eine wesentliche Erweiterung des Begriffs Isomorphie zur Folge haben können. Groth gebührt das Verdienst, diesen Zusammenhang aufgedeckt zu

---

[187b]) Monatsh. f. Chem. VI, 249. — [187c]) Ann. chim. phys. (4) XXIII, 366; XXV, 502; XXVI, 98. — [187d]) Comptes rendus XCIV, 1515; XCV, 180 u. 1030; Ann. chim. phys. (5) XXVIII, 133; (6) II, 133; IV, 99 u. 115; VIII, 289 u. 317. — [187e]) Blagden, Phil. Trans. 1788, LXXVIII, 277; Rüdorff, Pogg. Ann. CXIV, 63; CXVI, 55; CXLV, 599. — [188]) Pogg. Ann. CXXVII, 1; CXXXV, 177. — [189]) Phil. Trans. 1846, 573 und 1849, 349. — [190]) Pogg. Ann. CXXV, 586; CXXVII, 279 und 365. — [191]) Phil. Trans. 1866, 249. — [192]) Wiedem. Ann. VII, 497; XIII, 1. — [193]) Ann. chim. phys. (3) LIX, 206. — [194]) Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. 1879. — [195]) Journ. prakt. Chem. XXXI, 481; XXXII, 523.

haben[196]), und durch die zahlreichen Arbeiten von ihm und seinen Schülern sind seine Ansichten in weitem Umfange bestätigt worden. Groth verfolgt die Veränderungen der Axenverhältnisse, welche durch den Eintritt substituirender Gruppen entstehen und gelangt so zu bestimmten Regelmässigkeiten. Er nennt diese Erscheinungen Morphotropie und hat Untersuchungen veranlasst, um den morphotropischen Einfluss bestimmter Substitutionen festzustellen. Dabei hat sich z. B. die morphotropische Wirkung von Cl, Br und J dem H gegenüber als analog herausgestellt, weshalb diese Elemente als isomorphotrop bezeichnet worden sind[197]). Von Hintze ist dann ausgeführt worden[198]), dass der Isomorphismus als ein specieller Fall der Morphotropie angesehen werden darf, worauf allerdings Groth schon aufmerksam gemacht hatte.

Lassen Sie mich hiermit diese Betrachtungen schliessen. Ich würde mich glücklich schätzen, wenn dieselben dazu beigetragen haben, Ihnen einen Einblick in die Geschichte unserer Wissenschaft zu verschaffen. Jedenfalls hoffe ich, dass diese Vorlesungen Sie zu selbstständigen Studien anregen werden. Weniges wirkt in dieser Richtung so fördernd wie der Rückblick auf die Vergangenheit. Wir lernen erkennen, dass ein Fortschritt nur durch die gemeinsame Thätigkeit Vieler möglich ist, wir kommen zur Erkenntniss, dass auch die kleinste Leistung nicht nutzlos ist und werden dazu geführt, unsere eigene geringe Kraft zu versuchen, in der Hoffnung, dass auch sie um einen Tropfen den Strom des gemeinsamen Wissens bereichere.

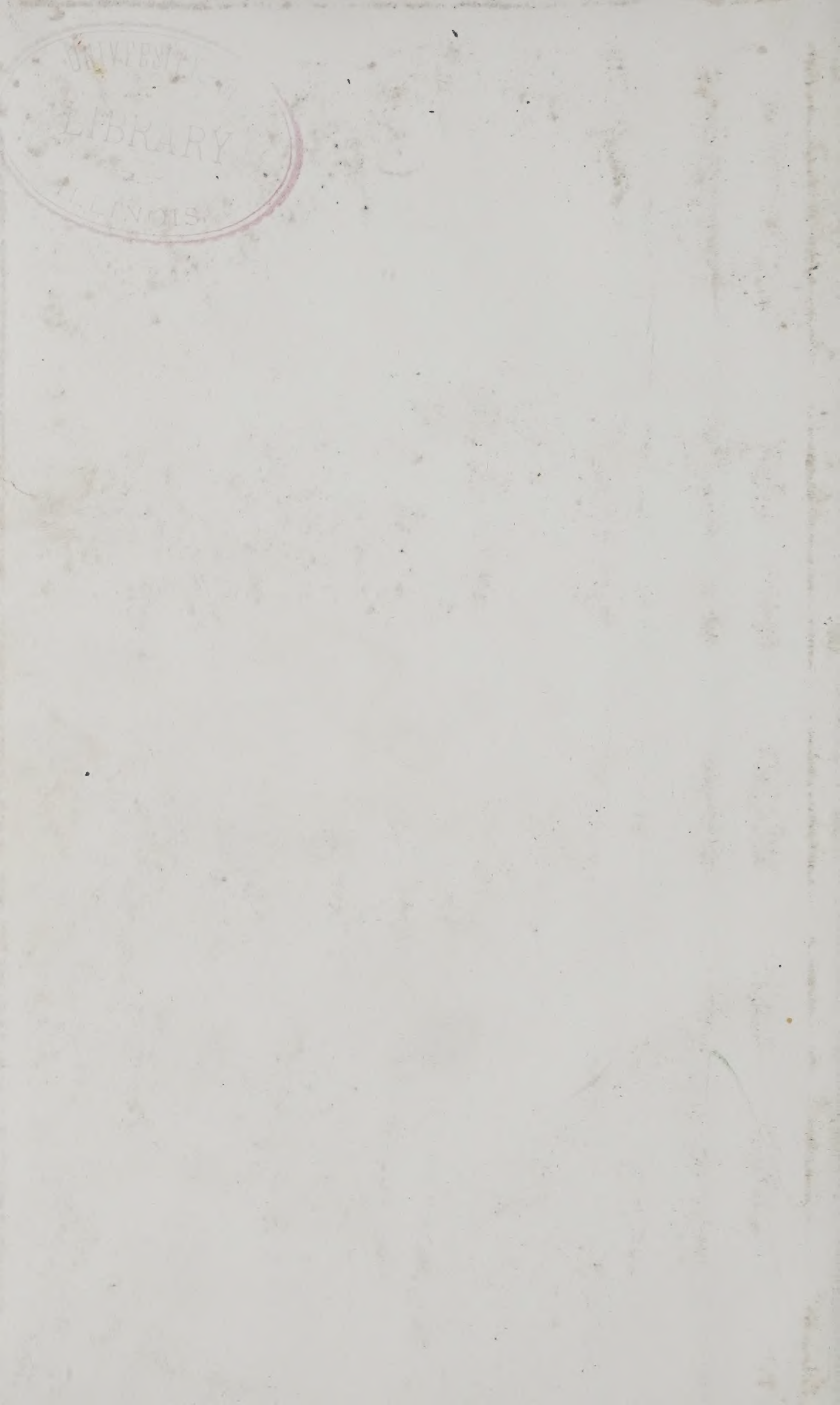
---

[196]) Pogg. Ann. CXLI, 31; Ber. chem. Ges. III, 449; vergl. übrigens Laurent, Comptes rendus XV, 350 und XX, 357; Méthode de chimie, p. 156. — [197]) Hintze, Pogg. Erg. VI, 195. — [198]) Habilitationsschrift. Bonn 1884.








UNIVERSITY
LIBRARY
ILLINOIS



